NOV 26 1924

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

ARRHENIUS-Stockholm, BECKMANN-Berlin, BERTHELOT-Paris, BREDIG-Karlsruhe, BRUHL-Heidelberg, COHEN-Utrecht, GOLDSCHMIDT-Kristiania, GULDBERG-Kristiania, GUYE-Genf, HABER-Berlin, HANTZSCH-Leipzig, HORSTMANN-Heidelberg, LANDOLT-Berlin, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LEHMANN-Karlsruhe, MENDELEJEFF-St. Petersburg, MINSCHUTKIN-St. Petersburg, L. MEYER-Tübingen, V. MEYER-Heidelberg, NERNST-Berlin, NILSON-Stockholm, NOYES-Pasadena, PETTERSSON-Stockholm, PFAUNDLER-Graz, RAMSAY-London, RAOULT-Grenoble, RICHARDS-Cambridge, SCHIFF-Modena, SPRING-Lüttich, STOHMANN-Leipzig, THOMSEN-Kopenhagen, THORPE-London, WAAGE-Kristiania, WALDEN-Rostock, WEGSCHEIDER-Wien

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

---

113. BAND, 1./2. HEFT

MIT 22 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1924

Ausgegeben am 13. Oktober 1924

Printed in Germany

Inhalt.

Seite

Ludwig Ebert, Zur Bedeutung der dielektrischen Polarisation in reinen Stoffen und Mischungen. (Mit einer Figur im Text) 1

Z. Klemensiewicz, Das Leitvermögen der Chloride in geschmolzenem Antimonchlorür und die Theorie von Ghosh. (Mit 2 Figuren im Text) 26

J. A. Christiansen, Über die Geschwindigkeit bimolekularer Reaktionen in Lösungen 35

A. Thiel, Bemerkungen über Zwitterionen und innere Salze 53

Rudolf Wegscheider, Bemerkung zu der Abhandlung von Friedrich Thiersch »Zur Kinetik gekoppelter Reaktionen« 55

N. A. Puschin und *J. V. Grebenschtschikow*, Über die Anwendung der pyrometrischen Methode zur Untersuchung von Gleichgewichten bei hohen Drucken 57

W. U. Behrens und *C. Drucker*, Eine neue Methode zur Bestimmung der spezifischen Wärme von Metallen. (Mit 6 Figuren im Text) 79

J. J. Saslawsky, Abhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeit von deren Temperatur und chemischer Struktur. (Mit 7 Figuren im Text) . . . 111

Ivan Stranski, Über die Gleichrichterwirkung der Kontaktdetektoren. (Mit 6 Figuren im Text) 131

Ernst Cohen und *W. D. Helderman*, Die Metastabilität der Elemente und Verbindungen als Folge von Enantiotropie oder Monotropie. VIII. 145

Ernst Cohen und *H. R. Bruins*, Ein Präzisionsverfahren zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in beliebigen Lösungsmitteln. II. 157

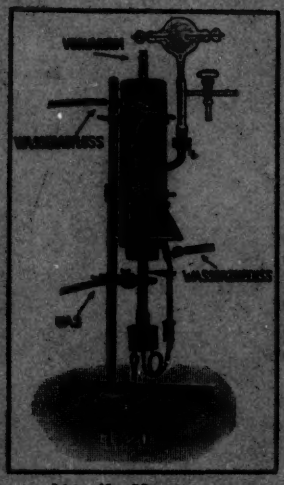
Druckfehler-Berichtigung 160

Bücherschau.

Maximilian Camillo Neuburger, Kristallbau und Röntgenstrahlen mit besonderer Berücksichtigung der experimentellen Ergebnisse der Kristallstrukturforschung. 160

Pfeiffer

Neue Quecksilber-Dampfstrahlpumpe



Ganz aus **Stahl** – D. R. P. angemeldet

Saugleistung:

15 Liter bis zum Aussetzen jeder Entladung in **10 Sekunden** vom Vorvakuum ab.

Vgl. Technische Physik, 1922, Heft 12; Physikalische Zeitschrift, 1922, pag. 463.

*

Hochvakuum-Pumpen D. R. P.

Vakua bis 1/1000000 mm Hg,
Saugleistung bis 60 cbm pro Stunde.

*

Liste No. 85 verlangen.

Arthur Pfeiffer, Wetzlar 14

Gen.
Harr.

Zur Bedeutung der dielektrischen Polarisation in reinen Stoffen und Mischungen[1].

Von

Ludwig Ebert.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 28. 6. 24.)

I. Dielektrizitätskonstante und Molekularpolarisation.

Die dielektrischen Erscheinungen in reinen Stoffen kann man von zwei Gesichtspunkten aus betrachten: a) was bedeuten sie für den Stoff als Lösungsmittel; b) welchen Zusammenhang zeigen sie mit molekularen Eigenschaften des Stoffes?

Für den ersten Punkt ist massgebend die Übertragung der Definitionsgleichung:

$$K = \frac{1}{\varepsilon} \cdot K_0 \qquad \text{(I)}$$

(K bzw. K_0 Kraft zwischen zwei elektrisch geladenen Probekörpern im Mittel bzw. im Vakuum) auch auf Vorgänge zwischen Ladungsträgern molekularer Dimensionen. Sowohl die — besonders von Walden ausgeführten — Querschnitte durch das Verhalten eines Elektrolyten in vielen Lösungsmitteln als die wesentlich von Bjerrum ausgehende moderne elektrostatische Theorie der elektrolytischen Dissoziation scheinen die Berechtigung dieses Vorgehens zu stützen. Wie bekanntlich zuerst von Thomson und Nernst erfasst, stellt ε für den Charakter eines Stoffes als Lösungsmittel eine wichtige Konstante und

[1] Die zahlreichen älteren Arbeiten über ähnliche Fragen konnten im Interesse der gebotenen Kürze nicht so eingehend besprochen werden, wie es vielleicht wünschenswert gewesen wäre. Doch wird die gewählte Darstellung einen Vergleich mit früheren Arbeiten erleichtern, indem eine systematische Gliederung angestrebt wurde.

oft ein zweckmässiges Mass dar; besonders wenn es sich um Vorgänge handelt, wo Ionen und Dipole wirksam sind.

Dagegen ist aus der oben gegebenen Definition offenbar nichts zu entnehmen über den unter b) angedeuteten Problemkreis. Tatsächlich ist auch ε selbst in keiner Weise direkt mit Eigenschaften molekularer Mengen der Stoffe verknüpft und stellt eine aus verschiedenartigen Vorgängen herrührende Grösse dar. Zur Analyse der Sachlage wollen wir von einer anderen Grösse ausgehen.

Es gelingt, die dielektrischen Vorgänge zu beschreiben durch die Annahme, dass eine äussere elektrische Kraft in dem materiellen System eine Veränderung in der — sonst nach aussen gleichmässig erscheinenden — Verteilung der beiden Elektrizitäten (nach alter Ausdrucksweise) hervorbringt; oder dass die äussere Kraft ein — dem äusseren Feld entgegengesetzt gerichtetes — Moment erzeugt; dieser Vorgang wird als Polarisation bezeichnet. Die Polarisierbarkeit eines Stoffes wird aber nicht durch ε selbst gemessen, sondern durch dessen Funktion:

$$\mathfrak{P} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}, \qquad \text{(II)}$$

die „spezifische Polarisation" heissen möge. Sie ist ein Mass für das — unter gleichen Umständen — erzeugte Moment pro Kubikzentimeter.

Es soll von vornherein auf die algebraischen Eigentümlichkeiten von $\mathfrak{P}$ aufmerksam gemacht werden: $\mathfrak{P}$ wächst stets mit ε, aber in äusserst verschiedenem Masse. Ist ε klein, dann ist $\mathfrak{P}$ sehr empfindlich gegenüber ε ($\Delta\mathfrak{P} \sim \Delta(\varepsilon - 1)$!); ist aber ε gross, dann ist $\mathfrak{P}$ äusserst unempfindlich, z. B. entspricht der Variation in ε von 10 bis $+\infty$ bloss die Variation von 0·75 bis 1 in $\mathfrak{P}$. In diesem Gebiet ist ε eine oft unnatürlich empfindliche Grösse.

Zum Vergleich verschiedener reiner Stoffe muss man molekulare Mengen wählen, d. h. $\mathfrak{P}$ mit dem Molekularvolumen multiplizieren. Die Grösse

$$P = \mathfrak{P} \cdot \frac{\text{M. G.}}{d} \qquad \text{(III)}$$

soll — analog der Molekularrefraktion — Molekularpolarisation heissen. Der Name enthält keine Vorausnahme über die molekulartheoretische Bedeutung der Grösse und ist — da diese Bedeutung nicht einfach ist — älteren Bezeichnungen [1]) vorzuziehen. Wenn auch noch weitgehende Unklarheit über das wahre Molgewicht von Flüssig-

[1]) In Anlehnung an die Clausius-Mosottische Vorstellung gebraucht z. B. P. Walden [Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 616 (1910)] den Ausdruck: „dielektrisch ausgewertetes molekulares Innenvolumen".

keiten besteht, beziehen wir uns hier auf Mengen, die gleiche Anzahlen von solchen Molekülen enthalten, wie sie im idealen Gaszustande gefunden werden. Aus den Eigenschaften der freien Gasmoleküle müssen sich schliesslich auch die von kondensierten Systemen aus diesen Molekülen ergeben. —

Da $\mathfrak{P}$ für grosses ε nicht viel schwankt, ist P ersichtlich vom Molekularvolumen stärker bestimmt; d. h. ε ist zum Vergleich der molekularen Polarisierbarkeit ganz unbrauchbar, sobald es sich um andere Systeme als ideale Gase handelt. Dass der Grösse P als Darstellung einer molekularen Eigenschaft eine gewisse Bedeutung zukommt, zeigen die von Walden aufgefundenen empirischen Regelmässigkeiten [1]). Wesentlich ist weiter die Tatsache, dass P sich additiv aus verschiedenen Teilen zusammensetzt, die verschiedenartigen Vorgängen entsprechen. —

II. Die einzelnen Teile der Molekularpolarisation.

a) Definition.

Geht man von konstantem äusseren Feld (Wechselzahl $\nu = 0$) zu Wechselfeldern über, dann ändert sich die Polarisierbarkeit eines Stoffes in bestimmter Weise. Steigert man ν, dann zeigt P — nach unregelmässigem Verhalten in Gebieten merklicher Strahlungsabsorption — eine stufenweise Abnahme; für sehr hohes ν (Röntgenstrahlen) wird $P = 0$. Dies zeigt an, dass verschiedenartige Vorgänge für die einzelnen Beiträge zu P massgebend sind: je nach ihrer Natur können sie mehr oder weniger schnellen Umpolungen der Feldrichtung folgen, bei den Röntgenstrahlen vermag schliesslich kein Elektrizitätsträger mehr in Phase zu den enorm rasch wechselnden Feldern zu kommen. Die nähere Analyse der Erscheinungen im optischen Gebiet geschah durch die Dispersionstheorien; ihre Verbindung mit der Elektronentheorie führte Drude zu Schlüssen, die heute noch zu den auffälligsten Leistungen der klassischen Lichttheorie zählen. —

Man kann auch umgekehrt vorgehen und fragen: Welche Vorgänge kann man in einem materiellen System erwarten, die Polarisationsmöglichkeiten darstellen? Wir wollen dreierlei unterscheiden:

1. Innerhalb der Atome (bzw. Atomionen): die Verschiebung der am lockersten gebundenen Elektronen — Elektronenpolarisation. Ihre Grösse P_E ist bestimmt durch die Zahl der in

[1]) Siehe P. Walden, loc. cit. und „Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen", S. 42 ff. (1923).

Frage kommenden Elektronen pro Mol und durch ihre Bindungsfestigkeit. P_E — im allgemeinen identisch mit der Molekularrefraktion — ist bei chemischen Homologen additiv, ein Beweis für die Vergleichbarkeit der Bindungsfestigkeit in diesen Verbindungen. Bemerkbar wird P_E im äusseren Ultravioletten, wo alle Verbindungen Absorptionsgebiete zeigen.

2. Innerhalb der Moleküle (bzw. Radikalionen): die Verschiebung von Atomen gegeneinander — Atompolarisation P_A. Hierbei dürfen die Atome nicht in sich völlig neutral sein. — Bei typisch polaren Verbindungen verschieben sich ganze Ionen — Ionenpolarisation P_J; schliesslich ist die gegenseitige Verschiebung von Atomgruppen (Radikale) möglich — Radikalpolarisation P_R. — Alle Vorgänge unter 1. und 2. vermehren oder — im Grenzfall — erzeugen eine Unsymmetrie der Ladungsverteilung. — Die den Beiträgen 2. entsprechenden Absorptionsgebiete erstrecken sich bis ins langwellige Ultrarot (Reststrahlengebiet). —

3. Orientierung der ganzen Moleküle, die sowohl unsymmetrisch in bezug auf ihre Ladung[1]) (Dipole) als genügend beweglich sind (tropfbare Flüssigkeiten und Gase): Orientierungspolarisation P_0. — Die Absorptionsgebiete liegen meistens im Gebiet der Wellenlängen von einigen Millimetern bis zu mehreren Dezimetern. — Debye hat diese Polarisation zuerst quantitativ behandelt.

Wenn auch — wie teilweise angedeutet — diese einzelnen Beiträge sich gegenseitig bedingen und also nur eine genäherte, keine strenge Additivität zu erwarten ist, so kann dies für unsere Betrachtung zunächst wohl nicht schwer ins Gewicht fallen. Jeder der Anteile von P hängt vom chemischen Bau des Moleküls ab (wie z. B. für P_E recht gut bekannt!), aber in sehr verschiedener Weise; P selbst ist also schon keine einfach von chemischen Bedingungen abhängige Grösse, noch weniger kann man dies von ε erwarten. Beim Studium z. B. der Wirkung äusserer Umstände auf den Zahlenwert ε, sollte man stets die Wirkungen auf die einzelnen Teile von P betrachten, wodurch allein die molekulartheoretische Bedeutung der Vorgänge erfasst werden kann. —

---

[1]) Die Fähigkeit eines Moleküls als Dipol aufzutreten ist zwangsläufig mit der Unsymmetrie seines Aufbaues verknüpft. Entweder muss von vornherein die Ladungsverteilung unsymmetrisch sein: fertiger Dipol; oder die Polarisierbarkeit des ursprünglich ladungssymmetrischen Gebildes (z. B. Quadrupelpols) muss in verschiedenen Molekülachsen verschieden sein. — Sobald ein Dipol vorhanden ist, muss eine entsprechende Schwingung stattfinden: P_0 bedingt immer einen Anteil P_A bzw. P_R.

b) Die Ermittlung von P_A, P_J und P_R.

P selbst ist bekannt, wenn ε und d gemessen ist[1]). P_E wird für unsere Zwecke identisch (für im Sichtbaren nicht gefärbte Stoffe) mit der Molekularrefraktion bei 656 $m\mu$, die man aus den Landolt-Börnsteinschen Tabellen entnehmen kann.

Dagegen kann man P_A usw. nur auf indirektem Wege erhalten, da Messungen der Refraktion im langwelligen Ultrarot fast völlig fehlen. Wir benötigen für später einige Kenntnisse über die fraglichen Anteile von P und stellen daher im folgenden das zusammen, was man indirekt aus vorliegenden Messungen schliessen kann. Die absolute Grösse von P_A usw. ist von Bedeutung als eine Zahl, die aus elektrischen Molekülmodellen folgen muss[2]).

Methoden der indirekten Schätzung von P_A usw.

1. Bei Gasen und Flüssigkeiten mit symmetrischen Molekülen, d. h. wo P_0 klein, ist: $P \cong P_E + P_A$; also $P_A \cong P - P_E$.

2. Dasselbe gilt für alle festen Körper, da die Moleküle hier festliegen, wodurch P_0 sehr klein wird; zu den festen Körpern sind hier zähe Schmelzen (Gläser) zu rechnen.

3. Bei Gasen bzw. Flüssigkeiten mit Dipolnatur: Vergleich von $P_{fest} \cong P_{E\,fest} + P_{A\,fest}$ mit $P_{E\,fl.}$ Letzteres ist leicht zugänglich und bis auf Unterschiede kleinerer Ordnung gleich $P_{E\,fest}$. Man bekommt also $P_{fest} - P_{E\,fl.} \cong P_{A\,fest}$. Am Schmelzpunkt scheint auch P_A nur kleine Unterschiede zu zeigen; $P_{A\,fest}$ gibt uns also annähernd $P_{A\,fl.}$

Die nötigen Zahlen sind für einige Stoffe ausser Salzen in Tabelle 1 gesammelt. Für P_{fest} sind Werte möglichst nahe am Schmelzpunkt gewählt.

Man erkennt: bei den zuerst angeführten Verbindungen ist P_A jedenfalls sehr klein. Bei den höheren Paraffinen (nicht angeführt) ist $P_{fl.} = P_{E\,fl.}$, also P_A praktisch Null. Für die alkyl-substituierten Benzole gilt folgende kleine Tabelle:

Alkylbenzol	Methylbenzol	Äthylbenzol	*n*-Propylbenzol	*i*-Propylbenzol	*i*-Butylbenzol
$P - P_E$	2·9	3·4	3·0	3·5	3·0

d. h. eine aliphatische Kette trägt zu P_A praktisch nichts bei. — Wasser zeigt — wie die zwei Alkohole — einen recht merklichen Beitrag etwa gleich 5·8[3])

[1]) Wir verwandten möglichst Zahlen der statischen Dielektrizitätskonstanten; jedenfalls nur solche andere Werte, wo aus Analogiegründen usw. keine Veränderung gegen $\nu = 0$ anzunehmen ist.

[2]) Man sieht ein, dass P_A und P_R für chemische Fragen von grossem Interesse sein könnten; auch deshalb ist die recht geringe experimentelle Kenntnis hierüber bedauerlich.

[3]) Rubens gibt für flüssiges Wasser aus Reflexionsmessungen im langwelligsten Ultrarot $n^2 \cong 4$, woraus $P_E + P_A = 9$ und $P_A = 5{\cdot}3$ folgt, in recht verständlicher Annäherung an unsere indirekt gewonnene Zahl.

Tabelle 1.

Material zur Abschätzung von P_A.

Stoff	Aggregatzustand	P	P_E	Bemerkungen[1]
CH_4	Gas	7·15	6·55	L. B.
CCl_4	flüssig	—	25·8 *	J.
	fest	27·0	—	
CS_2	flüssig	—	20 *	J.
	fest	19·8	—	
C_6H_6	flüssig	—	25·65 *	J.
	fest	26·95	—	
$CH_3 . C_6H_5$	flüssig	—	29·7 *	J.
	fest	33·1	—	
m-Xylol	flüssig	—	34·6 *	J.
	fest	36·6	—	
Diamant	fest	2·87—2·06	2·09 *	L. B.
Quarz	amorph	13·05	7·45	L. B.
	hexagonal	12·7	7·2	
H_2O	Gas (145°)	~ 60[2]	3·7	L. B.
	flüssig	17·5	3·7	
	fest (− 2·1°)	9·5[3]	3·7	
CH_3OH	flüssig	—	8·2	L. B.
	fest	~ 13·1	—	A. S.
C_2H_5OH	flüssig	—	12·7	L. B.
	fest	~ 16·2	—	A. S.
CCl_3H	flüssig	—	20·8 *	J.
	fest	26·8	—	
Äthyläther	flüssig	—	21·95 *	J.
	fest	23·05	—	
Harnstoff	gelöst	—	13·8[4]	L. B.
	fest	18·9	—	

[1]) Es bedeuten: L. B.: Aus den Tabellen von Landolt-Börnstein, 5. Aufl.; J.: H. Jsnardi, Zeitschr. f. Physik **9**, 153 (1922); A. S.: R. Abegg und W. Seitz, Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 244 (1899). (Die Dichten der festen Alkohole sind grösser als die der flüssigen, aber nicht gemessen, wir rechneten mit $d = 1$, wodurch P vermutlich etwas zu klein ausfiel.) * Sind auf $\lambda = \infty$ extrapolierte Werte P_E.

[2]) Nach M. Jona, Physik. Zeitschr. **20**, 17 (1919).

[3]) Nach H. Brommels, Soc. Sci. Fenn. Comment. Physik.-Math. I, Nr. 19 (1922).

[4]) Nach J. Zopellari, Gazetta Chimica italiana **35**, (I), 355 (1905).

(aus „fest"). Interessant ist es, hiermit Werte für in Ionengitter eingelagerte Hydratwassermoleküle zu vergleichen. Dividiert man bei den drei Salzen, wo Hydrat und wasserfreies Salz getrennt gemessen sind[1]), die Differenz der Grössen P durch die Zahl der Wassermoleküle, so erhält man für P dieser Hydratwassermoleküle bzw. $P - P_E = P - 3{\cdot}7$:

bei $Na_2CO_3 + 10\,H_2O : P = 8{\cdot}45$ und $P - 3{\cdot}7 = 4{\cdot}75$

$BaCl_2 + 2\,H_2O : P = 7{\cdot}95$ „ $P - 3{\cdot}7 = 4{\cdot}25$

$CuSO_4 + 5\,H_2O : P = 7{\cdot}76$ „ $P - 3{\cdot}7 = 4{\cdot}06$.

Die Werte sind kleiner als für Eis und voneinander verschieden. Ersteres erklärt sich aus der festen Bindung der Moleküle im Ionengitter, letzteres aus der Verschiedenheit der Bindungen. Man kennt ähnliche Erscheinungen bei der spezifischen Wärme der Wassermoleküle in Hydraten; gerade in $CuSO_4 . 5\,H_2O$ fand z. B. H. Schottky[2]) einen abnorm geringen Wert des „ersten" H_2O-Moleküls. Beide Tatsachen sprechen für die von Fajans[3]) hier vermutete starke Deformation des Wassers. —

Ähnliche Werte wie H_2O ergeben die unsymmetrischen organischen Moleküle wie Cl_3CH, Äther, Harnstoff, was natürlich erscheint. —

Für den Diamanten schwanken die experimentellen Werte von ε zwischen 16·5 und 5·5. Doch scheint sich der hohe Wert (M. Pirani, Diss. Berlin 1903) auf unreines Material zu beziehen[4]). Ist dies so, dann ist $P_A \cong 0$ und der Diamant verhält sich als typisch homöopolares Gitter wie die Paraffine.

Quarz ist ein Beispiel für die geringe Abhängigkeit dieser Art von Polarisation vom Aggregatzustand: $P - P_E$ ist praktisch gleich für die amorphe und die hexagonale Form. Die Reflexion ist viel empfindlicher gegen diese Änderungen[5]) und wird in dieser Beziehung sich entsprechend der Extinktion verhalten müssen.

Zum Schluss sei gezeigt, dass P_A bei typisch polaren Verbindungen verhältnismässig gross ist (Tabelle 2).

Die Zahlen für Salze mit Radikalionen können noch Beiträge aus den Schwingungen innerhalb der Radikale enthalten, deren Grösse uns jedoch nicht bekannt ist. Vernachlässigt man sie, dann sind die geklammerten Zahlen ein Mass für die räumliche Verschiebbarkeit der Ionen gegeneinander. Man sieht, dass sie bei zwei-zweiwertigen Salzen sehr viel kleiner als beim Typus KCl ist.

Die Gläser als zähe Salzschmelzen mit grossem SiO_2-Gehalt ähneln dem Quarz. —

---

[1]) A. Heydweiller, Zeitschr. f. Physik **3**, 312 (1920).

[2]) H. Schottky, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 428 (1908).

[3]) K. Fajans, Naturwissensch. **11**, 166 (1923).

[4]) W. Schmidt, Ann. d. Physik **11**, 118 (1903), fand mittels der zweiten Drudeschen Methode den Wert $\varepsilon = 5{\cdot}5$, dessen Unsicherheit nur 5% betragen kann; nach Martens ist n^2 für $\lambda = \infty$ kaum verschieden, nämlich 5·67. Weiter konnten A. Coehn und U. Raydt, Ann. d. Physik **30**, 802 (1909), ε aus elektroosmotischen Versuchen einschliessen zwischen die Grenzen 5·2 und 8; in direkten Versuchen erhielten sie Werte zwischen 6·5 und 6·7. — Für den niedrigen Wert von Schmidt spricht noch, dass es Reinkober — entgegen älteren Angaben von Coblentz — nicht gelungen ist, eine ultrarote Eigenfrequenz aufzufinden (Diss. Berlin 1910). Immerhin sind alle Werte von ε noch mit gewissem Vorbehalt aufzunehmen.

[5]) Cl. Schaefer, Zeitschr. f. Physik **7**, 314 (1921).

Tabelle 2.

P_J von Salzen berechnet aus A. Heydweillers (loc. cit.) Zahlen, pro Mol wasserfreies Salz.

	F	Cl	Br	J	CO_3	NO_3	ClO_3	BrO_3	JO_3	SO_4	CrO_4	Anion
K	9·2	10·1	9·9	12·1	(10·6) 21·1	14·5	14·5	—	—	(10·7) 21·4	(10·2) 20·4	
NH_4	—	10·5	12·9	—	—	—	—	—	—	—	—	
Ag	—	6·3	6·2	—	—	—	—	—	—	—	—	
Tl	—	13·3	13·8	15·7	(13) 26	20·6	—	—	—	(20·4) 40·8	—	
Ba	—	(10·4) 20·8	(11·5) 23·0	—	(3·8) 14·3	(11·5) 22·9	—	(14·2) 28·3	(17·8) 35·5	(5·1) 20·3	—	
Pb	—	(8·7) 17·3	(9·0) 17·9	(12·2) 25·4	(3·9) 15·8	(15·0) 29·9	—	—	—	(5·3) 21·4	—	
Kation												

P_A ist bei ideal nichtpolaren Verbindungen (Paraffinen usw.) sehr klein, bei typisch polaren gross. Moleküle, die zwar nicht ausgesprochen polar, aber unsymmetrisch gebaut sind und die wir für Dipole zu halten haben, zeigen etwa mittlere Werte, soweit das geringe Material Schlüsse zulässt. Die Ausdehnung experimenteller Forschung, besonders auf feste Körper und auf tiefe Temperaturen [1]) wäre hier recht wünschenswert. Da eine Teilung von P_A in einzelne Beiträge, bzw. die Unterscheidung zwischen P_A und P_R noch nicht möglich, sehen wir auch in allen folgenden Ausführungen davon ab.

III. Die Orientierungspolarisation P_0.

a) Die geringe Kenntnis über die Grösse von P_A bedingt, dass man im allgemeinen nur den Betrag $P - P_E = P_A + P_0$ für einen Stoff mit Sicherheit angeben kann. Doch gelingt in der Gruppe: H_2O-Alkohole wegen der angenäherten Kenntnis von P_A eine vollständigere Übersicht, die in mancher Hinsicht lehrreich ist.

---

[1]) Die Werte von P einiger fester Körper nach Jsnardi (loc. cit.) zeigen einen merkwürdigen Abfall bei tiefen Temperaturen. P_E nimmt auch für Flüssigkeiten mit T ab, aber sehr viel weniger stark [siehe z. B. G. Falk, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 86 und 808 (1909)]. Man weiss nicht, auf Kosten welchen Anteils, P_E oder P_A, der von Jsnardi beobachtete Abfall zu setzen ist, vermutlich wäre es P_A. Diese Parallelität zum Verhalten der spezifischen Wärme kann vielleicht von tieferer molekular-theoretischer Bedeutung (siehe auch das bei den Kristallhydraten Gesagte!) sein — sofern die Messungen richtig sind.

Der Gaszustand wird die Orientierungserscheinungen in verhältnismässig grösster Reinheit zeigen. Die Werte der direkt gemessenen Polarisationen sind:

Stoff	t in Grad	P	P_E	$P_0 + P_A$
H_2O	145	60[1])	3·7	56·3
CH_3OH	110	62·9	6·2	54·7
C_2H_5OH	110	67·6	12·7	54·9

Man sieht, dass $P_0 + P_A$ praktisch identisch ist; die verschiedene Temperatur der Messungen usw. schliesst zwar eine exakte Vergleichbarkeit aus, immerhin können die Unterschiede nicht wesentlich sein: Wasser fügt sich als Gas zwanglos in die Reihe der Alkohole. Wir zeigten, dass wahrscheinlich P_A für die drei Stoffe nicht sehr verschieden ist und damit folgt, dass auch P_0 wesentlich gleich sein muss; d. h. man wird P_A und P_0 auf analoge Bestimmungsstücke zurückzuführen haben, die im ähnlichen Bau der drei Moleküle begründet sind. Für P_0 heisst dies, dass die Dipolmomente durch die Länge der aliphatischen Kette nicht wesentlich geändert werden; für P_A hatten wir eine ähnliche Aussage oben auch an anderem Material bestätigt gefunden.

Sehr wichtig ist noch die beträchtliche absolute Grösse von P_0; P_0 ist etwa 10mal so gross wie P_A und auch — bei diesen niedrigen Homologen — gross gegen P_E; der letzte Punkt würde bei höheren Homologen allerdings verwischt werden. Immerhin ist der dipolare Charakter von Gasmolekülen, besonders von kleinen, wo P_E ziemlich gering ist, schon qualitativ aus der enormen Grösse von P erkenntlich.

Die von Debye gegebene Theorie wäre für Dipole in Molekülen eines idealen Gases streng anwendbar. Versuche zu ihrer Prüfung an Gasen liegen vor[2]). Doch handelt es sich meistens um Gase, deren Zustand wesentlich von dem eines idealen verschieden war. Es wurden dadurch in diesen Fällen gewisse Zusatzannahmen nötig (siehe z. B. Jona, loc. cit.); die Grösse der Dipolmomente von H_2O, NH_3, CH_3OH,

[1]) Nach M. Jona, Physik. Zeitschr. **20**, 15 (1919).

[2]) M. Jona, Physik. Zeitschr. **20**, 15 (1919); O. E. Frivold, Physik. Zeitschr. **22**, 603 (1921); O. E. Frivold u. O. Hassel, Physik. Zeitschr. **24**, 82 (1923); H. Falkenhagen, Physik. Zeitschr. **23**, 87 (1922); H. Weigt, Physik. Zeitschr. **22**, 643 (1921).

HCl ergibt sich etwa zwischen 1 und $2 \cdot 10^{-18}$ [1]). Geht man zu noch kondensierteren Systemen über, dann entfernt man sich immer mehr von dem Bild eines idealen Dipolgases und es sind gewisse Vorgänge vorauszusehen, die die Anwendbarkeit der Debyeschen Formeln ein-einschränken.

b) Einer wichtigen Störung sei vor der Diskussion des Materials über Flüssigkeiten ausführlicher gedacht: der Dipolassoziation. Jeder Dipol übt nach aussen Kräfte aus und ist zur Anlagerung an Ionen, gleiche und andere Dipole befähigt. Ganz allgemein muss man zunächst erwarten, dass Selbstassoziation gleicher Dipole um so stärker bemerkbar ist, je dichter eine Substanz ist. Wenn diese Assoziation P_0 vermindert, müsste beim Siedepunkt im Falle merklicher Assoziation der Flüssigkeit $P_{0\,\text{fl.}} < P_{0\,\text{gasf.}}$ sein. Wir können direkt $P_{\text{fl.}}$ und $P_{\text{gasf.}}$ vergleichen, da P_E und P_A hier nur wenig verschieden sind; ausserdem brauchen wir auch — wegen der nur orientierenden Art dieser Übersicht — nicht auf den Siedepunkt umzurechnen; $P_{\text{fl.}}$ ist meist nur sehr wenig von T abhängig und auch bei $P_{\text{gasf.}}$ sind die Änderungen nicht gross genug, um das allgemeine Bild wesentlich zu zu beeinflussen.

Stoff	H_2O	CH_3OH	C_2H_5OH	NH_3	HCl	Methyl-formiat	Äthyl-formiat	Methyl-acetat	Äthyl-äther	Chloro-form
$P_{\text{gasf.}}$	60	62·9	67·6	57·4	26·2	74·3	88·5	78·3	52·6	45·1
$P_{\text{fl.}}$	17·5	36·9	52·5	21·5	23·4	44·3	58·0	56·2	54·6	44·4

Für H_2O und NH_3 sind diese Differenzen relativ am grössten; die Differenz nimmt bei den Alkoholen mit steigender Kette ab; die Ester ähneln etwa den entsprechenden Alkoholen. Und die auch sonst als „normal" erkannten Stoffe Äthyläther und Chloroform zeigen einen fast stetigen Übergang. Doch sind diese Differenzen kein Mass für den Assoziationsgrad überhaupt.

Denn um hieraus und aus der Temperaturabhängigkeit von P_0 auf den Grad der Assoziation zu schliessen, muss man bestimmte Annahmen über deren Art machen, wie unten genauer besprochen wird. Hier genügt es darauf hinzuweisen, dass die Temperatur-

[1]) Die von P. Lertes, Zeitschr. f. Physik **6**, 56 (1921) aus Messungen des Dipolrotationseffektes abgeleiteten Werte haben insoweit nur beschränkte Bedeutung, als es sich bei den Dipolflüssigkeiten zum Teil um sehr stark assoziierte Flüssigkeiten handelt, wo die Debyesche Theorie auch nicht angenähert gilt (besonders Wasser, Alkohol, Glycerin).

abhängigkeit von P_0 innerhalb eines Aggregatzustandes bei einer grossen Zahl dipolarer Moleküle mindestens zwei einander überlagerte Einflüsse erkennen lässt. Es scheint am einfachsten sie zu identifizieren einerseits mit dem von Debye postulierten Einfluss der Temperaturbewegung auf die Orientierungsfähigkeit, andrerseits mit dem Einfluss der Dipolassoziation, die mit steigender Temperatur abnehmen wird [1]).

Bei Gasen erkannte Jona (loc. cit.) zwei derartige Einflüsse; ältere Zahlen Bädekers entsprechen einer analogen Deutung.

Bei Flüssigkeiten nimmt P_0 (bzw. $P_0 + P_A$) bald mit T ab (wie es Debye qualitativ verlangt; quantitativ ist aber die Abnahme fast stets zu schwach!), bald mit T zu; es kommen Maxima und Minima vor. Hierbei muss gesagt werden, dass ε meist eine deutliche Abnahme zeigt; dies bedingt aber bei grossem ε (> 10) nur einen sehr kleinen Effekt in P und die Temperaturabhängigkeit von d ist oft der massgebendere Faktor.

c) Für den Grad der Dipolassoziation scheinen, sofern wir zunächst nur von Stoffen mit einem Dipol sprechen — mehrere Punkte wesentlich massgebend zu sein. Hiervon sei zuerst die Grösse des Dipolmomentes (μ) genannt. Sie scheint bei vielen der bis jetzt genauer erforschten organischen Dipolmoleküle von nicht sehr verschiedener Grösse zu sein; speziell innerhalb homologer aliphatischer Reihen schwankt sie wohl nur um recht geringe Beträge (siehe S. 9). Die dort vorhandenen grossen Unterschiede im Assoziationsgrad bedürfen also anderer Erklärung. Hierzu sollen herangezogen werden: 1. die Grösse des Gesamtmoleküls, 2. die geometrische Lage des Dipols im Molekül [2]).

Zu 1. In Wasser erfüllt der Dipol das Molekül in viel vollständigerem Masse als in Äthylalkohol: die kleineren Moleküle — die sich dem idealen Dipolmolekül annähern — werden viel stärker dipolar

[1]) Gans hat das von ihm an der Theorie des Magnetismus erprobte Molekularfeld auf die Theorie der Dielektrizität angewendet. Bei tiefen Temperaturen bedeutet die Wirkung dieses Feldes eine starke Verminderung in P_0, bei mittleren jedoch kann seine Wirkung nicht sehr gross sein. Die von H. Jsnardi (loc. cit.) angestellten Messungen beziehen sich nur auf Stoffe, bei denen auch nach anderen Erfahrungen keine starke Dipolassoziation vorhanden sein wird; hier kann man die Messungen mit der Gansschen Theorie recht befriedigend deuten, in anderen Fällen hat sich aber die Theorie als unzureichend erwiesen; beim Glycerin nehmen z. B. ihre Konstanten zum Teil unmögliche Werte an.

[2]) Auch für die gegenseitige Assoziation von Ionen und für die von Dipolen an Ionen; ebenso für die Wirkung von Ionen und Dipolen auf Moleküle mit Quadrupelpoleigenschaften sind geometrische Präzisierungen erforderlich, deren Folgen qualitativ ebenso leicht zu übersehen sind, wie die Verhältnisse der hier speziell betrachteten gegenseitigen Dipolassoziation.

aneinander gekettet sein als solche, wo ein grosser Teil des Moleküls aus der Paraffinkette besteht. Dementsprechend nimmt die Löslichkeit der höheren Alkohole in Wasser ab, schliesslich verrät nur die Orientierung von Molekülschichten auf Wasser (Langmuir u. Harkins) das Vorhandensein eines lokalisierten Dipols. Unter vergleichbaren Verhältnissen müssen also **kleine** Dipolmoleküle besonders stark assoziiert sein[1]). Tatsächlich zeigt dies jede Übersicht, als die wir willkürlich eine von Walden („Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen") wählen: sie zählt als stark assoziiert (mit einer dipolaren Gruppe) auf (S. 44 loc. cit.) $H \cdot COOH$, $CH_3 \cdot NO_2$, $CH_3 \cdot SCN$, $CH_3 \cdot OH$, HCN, H_2O, NH_3; (S. 45) $CH_3 \cdot CN$; (S. 49) $HCONH_2$, $CH_3 \cdot COOH$, $CH_3 \cdot CHO$. (Grössere Moleküle, z. B. das des Glycerins, enthalten mehrere dipolare Gruppen.)

Zu 2. Je nach der Lage des Dipols im Molekül können verschiedene Typen von Assoziationsprodukten bevorzugt sein; Fig. 1 soll extreme Fälle darstellen, zwischen denen alle Übergangsformen möglich sind.

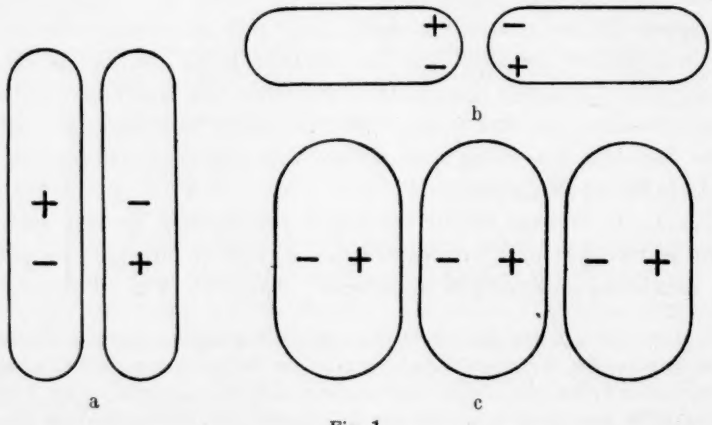


Fig. 1.

Fall a und b — paarweise Assoziation — führen zu Komplexen, deren Dipolmoment verschwindend klein ist (der Komplex kann eher

[1]) Dies führt natürlich auch eine besonders grosse Anomalie des Molekularvolumens herbei, diese Stoffe haben eine relativ zu hohe Dichte im Vergleich zu ihren Homologen. In P macht sich dies offensichtlich in entsprechender Weise bemerkbar, da bei grossem ε hauptsächlich das Molekularvolumen für die Grösse von P massgebend ist.

als Quadrupelpol angesehen werden). Man versteht das oft bevorzugte Auftreten dimolarer Assoziation. Fall b ist vielleicht bei den Karbonsäuren realisiert. (Siehe P. Walden, Molekulargrössen, S. 314 ff.)

Fall c — Kettenassoziation — lässt neue Dipole beträchtlichen Moments entstehen, wodurch P_0 mit zunehmender Assoziation steigt (siehe Jona, loc. cit.). Dimolare Assoziation ist — wenn überhaupt — in viel geringerem Grade bevorzugt, was den Befunden bei vielen Salzen in Mitteln kleiner Dielektrizitätskonstanten entspricht [1]).

Schliesslich kann in manchen Fällen der Dipol weitgehend „eingehüllt", und nach aussen unwirksam werden. Wie bei der Abschätzung der Ionenkräfte muss man also auch bei den Dipolkräften ausser den elektrischen Grössen noch wesentliche Strukturelemente berücksichtigen [2]).

Als Ergebnis alles über Dipolassoziation Gesagten sei festgestellt, dass P_0 kein Mass für das Dipolmoment darstellen kann, ausser bei idealen Gasen, wo nach Debye P_0 proportional $\frac{\mu^2}{T}$.

Merkliche Assoziation *a* oder *b* verkleinert P_0, *c* vergrössert es. Die Zahlen auf S. 10 beziehen sich also nur auf ein überwiegendes Hervortreten paarweiser Assoziation in der Flüssigkeit gegenüber dem

---

[1]) Kettenassoziation von Dipolen kann die manchmal beobachtete abnorme Leitfähigkeit von Eigenionen eines Lösungsmittels erklären; H^+- und OH'-Ionen in H_2O sind die bekanntesten Beispiele. Vielleicht gehören hierher auch einige geschmolzene Salze, wo trotz hoher Assoziation die molekulare Leitfähigkeit überraschend hoch ist. Die Polarisation solcher Dipolketten kann zum Teil die wahre Ionenwanderung ersetzen und für das H^+-Ion liegen die Verhältnisse offenbar günstiger wie für $(OH)'$. Die Abnahme der Besonderheit mit steigender Temperatur folgt aus der Störung der Verkettung sehr einfach. Wasser ist neben paarweiser (Unterschied von $P_{fl.}$ und $P_{gasf.}$, S. 10) einer solchen Assoziation mindestens fähig, lagert sich ja das Doppelmolekül $[H_2O]_2$ wie ein Dipol in Komplexe ein. Man begreift auch, dass die Erscheinung nicht allgemein ist: in Lösungsmitteln mit nur paarweiser Assoziation ist kein Grund bevorzugter Leitfähigkeit der Eigenionen ersichtlich. — Die Art der Assoziation bestimmt auch den Grad der Annäherung einer Flüssigkeit an die „ideale Dipolflüssigkeit"; bei kleinen Molekülen und Kettenassoziation ist er am grössten. Dies ist für die Frage von Bedeutung, welche Allgemeinheit die Bornsche Theorie der Ionenbeweglichkeit beanspruchen kann. —

[2]) G. N. Lewis führt in seinem Buch „Valence and the structure of atoms and molecules", New York 1923, Atomassoziationen auf Vereinigung von Elementarmagneten zurück, wobei er S. 59 beide Arten von Assoziation durch eine unserer Fig. 1 entsprechende Zeichnung veranschaulicht. Jedenfalls kann nur paarweise Assoziation mit Vernichtung des Momentes die diatomare Assoziation der Elementargase befriedigend erklären.

Dampf. — Nimmt die Assoziation allgemein mit steigender Temperatur ab, dann kann Konstanz oder Abnahme von P_0 auf merkliche paarweise Assoziation hindeuten. Das mannigfaltige Verhalten der Flüssigkeiten kann jedenfalls so verständlich werden. — Man muss beachten, dass Zwischentypen und Gleichgewichte zwischen verschiedenen Formen vorkommen können; im flüssigen Wasser scheint z. B. die Annahme mehrerer Formen von Assoziationsprodukten nötig zu sein.

IV. Die experimentellen Werte $P_0 + P_A$ bei Flüssigkeiten.

a) Stoffe mit einer dipolaren Gruppe.

1. Homologe Reihen aliphatischer Stoffe (Tabelle 3).

Man sieht, dass sich innerhalb der homologen Reihen durchaus regelmässige Zahlenwerte ergeben. — Nach unseren Befunden in der Gruppe: H_2O-Alkohole, sollte in den senkrechten Reihen das Dipolmoment und auch P_A wesentlich konstant sein. Das Anwachsen der Werte nach unten würde also Abnahme einer Dipolassoziation *a* oder *b* bedeuten, was mit sonstigen Ergebnissen (und unserer Ansicht von der Rolle der Molekülgrösse) stimmt. Die feineren Unterschiede der Isomeren deuten in gleichem Sinne darauf, dass die Länge der Kette massgebend ist (die normalen primären Stoffe haben die grössten Werte $P_0 + P_A$). — Dass auch die Werte der wagerechten Reihen von etwa gleicher Grösse sind, zeigt wohl an, dass die Momente aller tabellierten Stoffe von gleicher Grössenordnung sind ($1 - 2 \cdot 10^{-18}$ cm) [1].

Tabelle 3 [1]).

$P_A + P_0$ für aliphatische Homologe.

[1]) Dieser Punkt bedarf noch näherer Prüfung, immerhin ist der geringe Unterschied aller zuverlässig abgeschätzten Dipolmomente solcher organischer Moleküle auffallend. Wichtig ist er auch für die Frage, wieweit man von polarer Bindung in Molekülen sprechen darf; es scheint (siehe S. 23), dass Salzdampfmoleküle (ideale assoziierte Ionenpaare) mindestens 5 bis 10mal grössere Momente haben, d. h. dort sind die Ionen noch bis zu einem gewissen Grade als selbständige Elektronengebäude erkennbar, deren Ladungszentren um Abstände voneinander entfernt sind, die den Dimensionen der freien Ionen vergleichbar sind, d. h. $2 - 3 \cdot 10^{-8}$ cm. Die Verschmelzung der Elektronenverteilung ist aber in den organischen Dipolmolekülen eine viel innigere (ebenso in H_2O, HCl usw.); wir wollen hier nicht von Ionen sprechen, sondern allgemeiner von gewisser Unsymmetrie der Ladungsverteilung. Ob Übergänge zwischen diesen Arten von chemischer Bindung existieren, liesse sich vielleicht daran erkennen, ob die Zahlenwerte der Moleküldipolmomente alle mögliche Werte zwischen Null und etwa dem Höchstwert innermolekularer Momente (Ordnung 10^{-17}) erfüllen oder ob gewisse Gruppen von Werten gehäuft vorhanden sind bzw. übersprungen werden. — Die Momente des Toluols und seiner Homologen dürften von der Ordnung 10^{-19} sein und eine Klasse besonders kleiner Momente darstellen.

Tabelle 3[1]).

$P_A + P_0$ für aliphatische Homologe.

Alkyl ↓	OH	SH	NH_2	Cl	Br	J	CN	$\begin{matrix}H\\CO_2\end{matrix}$	$\begin{matrix}CH_3\\CO_2\end{matrix}$	NO_3	$-C\begin{matrix}H\\=O\end{matrix}$	$-C\begin{matrix}CH_3\\=O\end{matrix}$	
								27·8					
H	13·8		15·9	(16·7)	(14·9)	(8·2)	30·8	31·1	29·7			35·2	
CH_3	28·7		<24			18·8	37·2	40	38·7	41·4	35·2	48	43·5
C_2H_5	39·8	33·9	26·4		36·5	30·6	47·3		39·4	52·2	42·8	55	47·5
C_3H_5 (Allyl) .	41·7			37·2	33·9			49·4	46·8	62·1	50·6	61·9	
C_5H_7 *n* . . .	48·2						55·1		44·0		59·3		
C_4H_9 *n* prim.	56·6		35·3	52·3		38·8						68·3	54·7
sek. .	54												
tert. .	50							49·9	50·1	63·5			
C_4H_9 *i*. . . .	51·3		29·1							65·7			
C_5H_{11} *n* prim.	69·2						70·2						
tert. .				48·2	46·1				50·4				55·4
C_5H_{11} *i* . . .	63·9		33·8	58·2									
C_6H_5, CH_2 . .	47·5		25·4	42·4			63·1			Ni-			Benzo-
	Alko- hole	Mer- kaptane	Amine					For- miate	Ace- tate	trate	Aldehyde	Methyl- ketone	ate

[1]) Das Material ist aus Landolt-Börnstein berechnet.

2. Isomere aliphatische Ester (Tabelle 4).

Tabelle 4.

(Die [ ] geklammerten Zahlen sind für spätere Erörterungen zitierte Werte der van der Waalsschen Konstanten $a \cdot 10^5$ nach Young.)

$C_2H_4O_2$			$C_3H_6O_2$		
$CH_3 . COOH$ (Essigsäure)	29·7	[3505]	$CH_3 . COO . CH_3$ (Methylacetat)	38·7	[3137]
$H . COOCH_3$ (Methylformiat)	31·1	[2266]	$H . COO . C_2H_5$ (Äthylformiat)	40·0	[3128]
$C_4H_8O_2$			$C_5H_{10}O_2$		
$C_2H_5COOC_1H_3$ (Methylpropionat)	(etwa 40)	[4027]	$C_3H_7 . COOCH_3$ (Methylbutyrat)	—	[5073]
$CH_3 . COOC_2H_5$ (Äthylacetat)	39·4	[4076]	$C_2H_5 . COOC_2H_5$ (Äthylpropionat)	43·3	[5084]
$H . COOC_3H_7$ (Propylformiat)	49·4	[4086]	$CH_3 . COOC_3H_7$ (Propylacetat)	46·8	[5144]
			$H . COOC_4H_9$ (*i*-Butylformiat)	49·9	[—]

$C_6H_{12}O_2$		
$C_4H_9 . COO . CH_3$ (Methyl-*i*-valerat)	(etwa 42)	[5771]
$C_3H_7 . COO . C_2H_5$ (Äthylbutyrat)	43·0	[5754]
$C_2H_5 . COO . C_3H_7$ (Propylpropionat)	(etwa 47)	[—]
$CH_3 . COO . C_4H_9$ (*i*-Butylacetat)	50·1	[5680]
$H . COO . C_5H_{11}$ (*i*-Amylformiat)	60	[5496]

Die rund geklammerten Werte $P_A + P_0$ sind nicht gemessen, sondern aus homologen Reihen mit einer zu einigen Einheiten zu schätzenden Sicherheit interpoliert.

Man erkennt wieder den Anstieg mit der Zahl der *C*-Atome, was wohl auf entsprechende Abnahme einer paarweisen Assoziation deutet. Innerhalb der Gruppen steigen die Zahlen mit der Länge der Alkoholkette. Die Methylester, deren „Anomalien“ [1]) auf Assoziation hindeuten, zeigen hier ein entsprechendes Verhalten.

3. Aromatische und heterozyklische Stoffe (Tabelle 5).

Tabelle 5.

	Cl	*Br*	*CN*	NO_2	NH_2	$-C(=O)H$	$-C(=O)CH_3$	$-C(=O)O$	$O-CH_3$
	30·2	28·3	61·0	63·4	30·8	45·6	63·5	76—79	56·1
Toluyl —	33·2	—	—	69·0	31·8 (ortho- u. meta-)	—	—	—	

Thiophen: 5·1; Pyridin: 39·8; Piperidin: 36·2; Chinolin: 44·7; Furfurol: 52·1.

[1]) Siehe z. B. A. Hantzsch, Zeitschr. f. Elektrochemie **30**, 201 (1924).

Es handelt sich um ähnlich grosse Werte wie bisher; Thiophen beweist auch hier seine Ähnlichkeit mit Benzol. Die anderen Heterozyklen zeigen — im Einklang mit ihrem chemischen Verhalten — beträchtliche Werte.

b) Stoffe mit mehreren dipolaren Gruppen.

Ein Dipol entsteht durch die Unsymmetrie der Ladungsverteilung im Molekül. Sind mehrere dipolare Gruppen vorhanden, dann muss die Symmetrie ihrer Anordnung für die Grösse des Gesamtmomentes massgebend sein. Prinzipiell sind alle Fälle denkbar von praktischer Addition bis zur völligen Kompensation, je nach ihrer geometrischen Anordnung. Diese Fragen streifen den Zusammenhang zwischen dielektrischen Eigenschaften und chemischer Konstitution, die im Sinn der oben begründeten Zerlegung von P zu besprechen ist[1]). Ein Zusammenhang von Molekülsymmetrie und P_0 spricht übrigens gewichtig für das Vorhandensein fertiger Dipole; inwieweit sie starr sind, darüber könnte die Kenntnis der entsprechenden Radikalpolarisation Auskunft geben.

Zur Beleuchtung des Zusammenhanges sollen folgende Werte von $P_0 + P_A$ dienen; die Pfeile geben die Richtung wachsender Symmetrie (abnehmender Werte $P_0 + P_A$) des Molekülbaus:

$$\begin{array}{ccccccc} & & CH_3J & - & (CH_2J_2) & - & CHCl_3 \rightarrow CCl_4 \\ & \nearrow & {\scriptstyle 18{\cdot}8} & & {\scriptstyle 16{\cdot}2} & & {\scriptstyle 23{\cdot}9} \quad {\scriptstyle 3{\cdot}7} \\ CH_4 & & & & & & \\ {\scriptstyle 0{\cdot}6} & \searrow & CH_3NO_2 \rightarrow C(NO_2)_4 & & & & \\ & & {\scriptstyle 37{\cdot}4} \quad {\scriptstyle 1{\cdot}1} & & & & \end{array}$$

Ähnlich: $Ni(CO)_4$ — 2·1;

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Benzol} & \leftarrow & \text{Toluol} & - & m\text{-Xylol} & \rightarrow & \text{Mesithylen} \\ {\scriptstyle 1{\cdot}5} & & {\scriptstyle 4{\cdot}0} & & {\scriptstyle 4{\cdot}0} & & {\scriptstyle 1{\cdot}5} \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccc} o\text{-Xylol} & \rightarrow & m\text{-Xylol} & \rightarrow & p\text{-Xylol.} \\ {\scriptstyle 7{\cdot}0} & & {\scriptstyle 4{\cdot}0} & & {\scriptstyle 1{\cdot}3} \end{array}$$

Dann beachte man folgende Fälle vergleichbarer Symmetrie:

$$\left\{\begin{array}{ll} H_3CCOOH & 29{\cdot}7 \\ Cl_3CCOOH & 28{\cdot}2 \end{array}\right. \quad \text{und} \quad \left\{\begin{array}{ll} H_3CC(=O)H & 35{\cdot}2 \\ Cl_3CC(=O)H & 37{\cdot}3, \end{array}\right.$$

[1]) Eine eben erschienene Notiz von E. H. L. Meyer, Zeitschr. f. Physik **24**, 148 (1924) sucht ähnliche Zusammenhänge mit ε selbst zu formulieren. Unsere grundsätzlichen Bedenken gegen solche Versuche siehe S. 4.

während z. B. bei den Säuren die weniger symmetrischen höhere Werte haben: $\begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!CCOOH$ 41·3 und $\begin{matrix} H \\ Cl_2 \end{matrix}\!\!>\!CCOOH$ 36·1.

Tritt keine Kompensation ein, dann sind sehr verwickelte Erscheinungen vorauszusehen, die eine nähere Analyse nicht lohnend erscheinen lassen. Auch sind die Assoziationserscheinungen bei solchen Körpern von unübersehbarer Mannigfaltigkeit; das Glycerin dürfte ein deutliches Beispiel besonders starker Assoziation sein.

V. Anwendung der Ergebnisse zur Beurteilung der Molekülsymmetrie.

Die Verknüpfung von Ladungssymmetrie eines Moleküls und der Symmetrie der Atom- (bzw. Radikal-) anordnung erlaubt aus einem grossen Wert P_0 den qualitativen Schluss auf Unsymmetrie des Molekülbaues zu ziehen; dies ist natürlich nur bei Gasen und Flüssigkeiten möglich. Für feste Körper kann diese Frage durch röntgenometrische Strukturbestimmungen gelöst werden, auch die Diskussion der Schwingungen, die P_A bzw. P_R entsprechen, kann man hierzu heranziehen [1].

Man kann also für eine Diskussion chemischer Strukturformeln aus der Grösse von $P_{0\,\text{gasf.}}$ oder $P_{0\,\text{fl.}}$ nur ziemlich allgemeine Schlüsse ziehen. So ist z. B. für Paraldehyd $P_A + P_0 = 72{\cdot}2$ eine Grösse, die eine symmetrische Formulierung ausschliesst.

Wir wollen diesen Gesichtspunkt auf die Grundtypen grosser Verbindungsreihen anwenden, Wasser und Ammoniak.

Wasser selbst und seine Mono- und Dialkylhomologen besitzen Dipolmomente. Über die Alkohole siehe S. 9; für Methyläther$_{\text{gasf.}}$ ist $P_A + P_0 = 42{\cdot}1$; Äthyläther ist sehr eingehend untersucht [2].

Für die Amine, bei denen auch Trialkylhomologe untersucht sind, gilt qualitativ dasselbe. Wir geben einige Werte $P_A + P_0$:

$C_2H_5 - NH_2$: 26·4
$(C_2H_5)_2 = NH$: 23·3
$(C_2H_5)_3 \equiv N$: 24·5
$C_6H_5 . CH_2 . NH_2$: 25·5
$(C_6H_5 . CH_2)_2 = NH$: 24·9
$C_6H_5 - NH_2$: 30·8
$CH_3 . C_6H_4 - NH_2$: 31·8

$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!NH$: 32·5

$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!NH$: 38·0

$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N$: 27·0

---

[1] Siehe z. B. C. I. Brester, Zeitschr. f. Physik **24**, 324 (1924).

[2] Nach Debye berechnet sich $\mu = 1{\cdot}20 \cdot 10^{-18}$ [J. Herweg und A. Pötzsch, Zeitschr. f. Physik **8**, 1 (1922)] und $\mu = 1{\cdot}27 \cdot 10^{-18}$ [P. Lertes, Zeitschr. f. Physik **6**, 56; 191 (1922). Nach Gans erhält H. Isnardi (loc. cit.) $\mu = 1{\cdot}40 \cdot 10^{-18}$. — Wenn man bedenkt, dass drei verschiedene Methoden zur Bestimmung verwendet wurden, ist die Übereinstimmung der Zahlen befriedigend.

d. h die Amine zeigen recht weitgehende Ähnlichkeit untereinander. Für NH_3 ist $P_A + P_0$ kleiner (15·9), was auf die zu erwartende stärkere Assoziation hindeutet.

Beide Verbindungstypen können nicht die höchst mögliche Symmetrie besitzen. Dies stimmt mit Forderungen der Stereochemie („Regenschirmformel" des *N*-Atoms nach Hantzsch und Werner) überein, ebenso mit der nach Bohr tetraedrischen Symmetrie des Neonatoms.

Ähnliche Verhältnisse findet man bei den Homologen von *O* und *N* im periodischen System.

Die üblichen chemischen Strukturformeln geben nur in wenigen Fällen (z. B. bei vierwertigen CH_4 und NH_4^+-Abkömmlingen mit zweifellos tetraedischer Symmetrie) eine genügende Vorstellung der Symmetrieverhältnisse der Moleküle. Zur qualitativen Kenntnis hierüber kann das Studium von P_0 geeignet sein und es werden sich vermutlich noch viele Moleküle als Dipole herausstellen. Damit ist eine wichtige Möglichkeit zum Verständnis einer grossen Zahl chemischer Vorgänge gegeben, worin solche Moleküle teilnehmen. Die Lokalisierung der Dipole entspricht der häufigen Forderung nach gerichteten chemischen Kräften. An elektrisch verständlichen Modellen zur physikalischen Darstellung chemischer Vorgänge besitzt man also etwa: Ionenassoziation (allseitig im Ionengitter, einseitig in Salzdämpfen usw.); Assoziation von Ionen mit Dipolen[1]) und Quadrupelpolen; gegenseitige Assoziation von Dipolen[2]); Assoziation von Dipolen an Quadrupelpole und schliesslich die gegenseitige Assoziation von Quadrupelpolen.

Soweit zu übersehen, handelt es sich bei diesen einfachen Assoziationsvorgängen um Gleichgewichte, die sich augenblicklich einstellen. Sie sind daher geeignet zum Verständnis momentaner Reaktionen, sowohl homogener als heterogener (z. B. von Adsorptionsgleichgewichten); langsam verlaufende Reaktionen müssen bei homogenen Reaktionen auf intramolekulare Umwandlung der primären Assoziationsprodukte zurückgeführt werden[3]). Bei heterogenen ausserdem auf Diffusionsvorgänge. Jedenfalls ist aber Dipolassoziation ein durchaus

---

[1]) Diese Vorgänge behandelt eingehend A. Magnus, Zeitschr. f. anorg. Chemie **124**, 308 (1922).

[2]) Dieser Vorgang ist — als paarweise, bzw. überhaupt begrenzte Assoziation — ein einfaches Modell für alle „Molekülverbindungen" von Dipolmolekülen. Als unbestimmte (Ketten-)Assoziation kann er die Bildung von Solvaten erklären, deren Eigenschaften denen der Ionensolvate ähnlich sind (Kontraktion, feste Solvate, Wärmeeffekte).

[3]) N. Bjerrum, Zeitschr. f. physik. Chemie **108**, 82 (1924).

plausibles Modell für schnell verlaufende Vorgänge ohne Vorhandensein von Ionen, so dass die Versuche Kahlenbergs u. a. von diesem Standpunkt aus nichts gegen die Ionentheorie beweisen können.

VI. Der Zusammenhang von P_0 mit anderen molekularen Eigenschaften.

Walden hat für die Gesamtpolarisation P gewisse Zusammenhänge mit der Verdampfungswärme und der absoluten Siedetemperatur, sowie der spezifischen Kohäsion gefunden (loc. cit.).

Die Grösse P sollte stets bei der Diskussion von Themen benutzt werden, wie: Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von „äusseren Umständen", z. B. Temperatur, Druck, elektrischen Feldern[1]) usw. Hierbei müsste man immer die Trennung von P in seine einzelnen Beiträge anstreben, denn die äusseren Umstände können auf die einzelnen Beiträge in ganz verschiedener Weise einwirken und die Überlagerung der Effekte erschwert bzw. verhindert einen Einblick in die Gesetze der Erscheinungen.

Über die Einflüsse des Aggregatzustandes und der Temperatur auf die Teile von P sprachen wir oben. Für den Einfluss des Drucks liegen z. B. Messungen an vier Dipolflüssigkeiten[2]) (H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH, Aceton) vor. P nimmt mit steigendem Druck etwas ab; man kann aber wohl P_E und P_A als gegen Druck wesentlich konstant ansehen, so dass für P_0 eine merkliche Abnahme (um einige Prozente bis 200 Atm.) resultiert, was eine Zunahme paarweiser Assoziation bedeuten kann. ε selbst bleibt fast konstant, weil zwar P sinkt, aber die Zahl der Mole pro ccm wächst, so dass annähernd Kompensation eintritt. Will man den Zustand des Wassers in Salzlösungen mit Tammann damit beschreiben, dass es sich wie komprimiertes Wasser verhält, dann wäre in dem Befund Falkenbergs ein Grund dafür zu erblicken, dem Wasser in solchen Lösungen annähernd dieselbe Dielektrizitätskonstante zuzuschreiben wie reinem Wasser.

Wegen ihrer verwickelten Zusammensetzung wollen wir die Besprechung von P, bzw. ε nicht fortsetzen, sondern zwei Erscheinungen betrachten, die mit P_0 bzw. dem dipolaren Charakter von Molekülen in Beziehung stehen.

a) Kerreffekt in Flüssigkeiten.

In einem elektrischen Felde nehmen viele Flüssigkeiten die optischen Eigenschaften eines einachsigen Kristalls an. Einen Teil dieser Wirkung scheint man mit der Orientierung von Dipolmolekülen er-

[1]) Den Einfluss elektrischer Felder auf P_0 hat im Anschluss an Debyes Theorie J. Herweg experimentell und theoretisch behandelt (loc. cit.); für Äther — der bekanntlich praktisch keine Assoziation zeigt — ist die Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung gut.

[2]) G. Falkenberg, Ann. d. Physik **64**, 160 (1920).

klären zu müssen[1]). Die Grösse dieses Teils ist von zwei getrennt zu haltenden Punkten abhängig:

1. Wie stark ist die mittlere Orientierung der Moleküle?
2. Wie gross ist die spezielle optische Wirkung der Orientierung?

Für Punkt 1 kann man etwa Parallelität zu P_0 voraussehen; daher gilt für die Temperaturabhängigkeit der Doppelbrechung ähnliches wie für $P_{0\,\infty}$. (Einfluss der Assoziation usw.)

Punkt 2 ist bestimmt durch die optischen Eigenschaften des ideal gerichteten Molekülsystems, dessen Lage sich die Moleküle im Felde etwas annähern; offenbar ein Punkt, der empfindlich von der Struktur der einzelnen Moleküle abhängt und einfache Zusammenhänge nicht erwarten lässt.

Für ähnliche Moleküle — wo 2. nicht stark hervortritt — fand R. Leiser einen unzweideutigen Zusammenhang der molekularen Kerrkonstanten $b = \frac{B}{B_0} \cdot \frac{\text{M.G.}}{d}$ [2]) mit der Molekülsymmetrie, d. h. in unserer Ausdrucksweise: Kerrkonstante und Anteil P_0 verhalten sich symbat. Hierfür sprechen folgende Reihen, wo der Pfeil wachsende Symmetrie anzeigt.

	$P_0 + P_A$	b
o-Xylol	7·0	49·5
m-Xylol . . .	4·0	29·8
↓ p-Xylol	1·3	27·7

	$P_0 + P_A$	b
↑ Benzol	0·6	10·5
Toluol	2·9	25·1
Äthylbenzol . .	3·4	31·1

	$P_A + P_0$	b
↑ Toluol	2·9	25·1
m-Xylol . . .	4·0	29·4
↓ Mesithylen. . .	1·5	25·9

Ausserdem fand Leiser für CCl_4, $C(NO_2)_4$ Konstanten $100 \cdot \frac{B}{B_0}$,

[1]) Über die Theorie des Effekts siehe die Darstellung K. F. Herzfelds, Ann. d. Physik **69**, 369 (1922); **70**, 332 (1923). Experimentell sollte die Abtrennung des Dipolanteils durch Vergleich des Effekts im festen Zustand (wo die Dipole unbeweglich) mit seiner Grösse in der flüssigen Substanz möglich sein.

[2]) R. Leiser, Abh. d. Bunsenges. Nr. 4 (1910). B_0 ist die Kerrkonstante für die Normalsubstanz CS_2.

die kaum von Null verschieden sind; unsymmetrische Methanderivate haben aber Werte wie (siehe z. B. loc. cit. Fig. 13, 14 und 15):

$H_3CNO_2: +300$; $H_3CCl: +200$ bis 300; $Cl_3CH: -100$.

Im selben Sinne sprechen Ergebnisse von Lippmann[1]).

b) Van der Waalssche Konstante a.

Debye verdankt man die Aufklärung, dass man die gegenseitige Anziehung symmetrischer Moleküle (Paraffine usw.) aus dem Modell des Verhaltens polarisierbarer Quadrupelpole verstehen kann, wo die Polarisierbarkeit unseren Anteil P_E betrifft. a tritt dadurch in Beziehung zum Brechungsexponenten. Man bekommt so ein Verständnis für die grossen Werte, die $a = \alpha \cdot M^2$ (wo α die z. B. in Landolt-Börnstein tabellierten Grössen, M das Molekulargewicht bedeuten) — die auf molekulare Mengen bezogene Attraktionskonstante — bei höheren Paraffinen, Benzol usw. annimmt. Solche Moleküle üben in kondensiertem Zustand eine merkliche gegenseitige Anziehung aus. Obwohl man phänomenologisch auch bei ihnen also von „Assoziation" sprechen könnte, bezeichnet man sie herkömmlicherweise als „normal".

Bei Dipolmolekülen tritt nach Debye zu dieser Wirkung die Dipolanziehung dazu. Hier ist qualitativ derselbe Einfluss der Molekülgrösse festzustellen, wie bei der Assoziation von Flüssigkeitsdipolen: der Überschuss der Molekülattraktion beim Eintritt einer dipolaren Gruppe ist relativ um so grösser, je kleiner das Molekül ist. Als Beispiel soll zuerst der Ersatz von CH_3 durch OH genannt werden: er verursacht bei Äthan-Methylalkohol einen Sprung in a von 9·65 auf 19,6, d. h. um 100%; bei $C_3H_7 - CH_3$ und $C_3H_7 - OH$ einen Sprung von 97·6 auf 117, d. h. nur um 20%. Für je ein Paar: Kohlenwasserstoff-Ester gleicher Zahl von C-Atomen hat man folgende Zahlen a:

Methylformiat	82·1	d. h. 8·5 : 1	und:	Amylformiat	746	d. h. 2 : 1.
Äthan	9·65			Hexan	366	

Für isomere Ester müsste man etwa Gleichheit von a erwarten, was durch die in Tabelle 4 aufgenommenen Werte von $a \cdot 10^5$ (M ist innerhalb jeder Gruppe konstant) von Young sehr gut bestätigt wird.

Verschiedenartige dipolare Gruppen haben auf a einen sehr verschieden grossen Einfluss; hier kommen ersichtlich die feineren Unterschiede der Konstitution in Frage.

Als Beispiel seien Werte für Methanderivate angeführt:

---

[1]) A. Lippmann, Zeitschr. f. Elektrochemie **17**. 15 (1911).

H_3C-	H	NH_2	OH	OCH_3	CN	Cl	$COOH$
a	1.16	13·9	19·6	34·3	59·3	37·0	127

Der dipolare Charakter wirkt sich offenbar in den verschiedenen physikalischen Konstanten der Gase und Flüssigkeiten in recht verschiedenem Masse aus; es treten seine charakteristischen Züge aber besonders stark bei kleinen Molekülen hervor (solange eine dipolare Gruppe in Frage kommt): hier verbindet sich grosses ε mit starker Assoziation. Von den kleinen Molekülen sind relativ viele und daher auch viele Dipole in ccm enthalten. Zwangsläufig erscheint damit besonders starke Assoziation verbunden, die aber gerade hier oft Kettenassoziation sein kann, so dass ε gross bleiben kann. In diesem Bilde vereinigen sich alle wesentlichen Eigenschaften[1]) der anomalen Flüssigkeiten.

VII. Über die Polarisation in Mischungen.

Mischt man verschiedene Stoffe, so kann man von vornherein wenig über das Verhalten der einzelnen Teile von P aussagen; wahrscheinlich ist Additivität von P_E in gewissem Masse. Für P_0 ist dies aber, wegen der Assoziationsfähigkeit der verschiedenen Dipole, nicht zu erwarten. Dies spiegelt sich recht deutlich in der Unmöglichkeit, eine allgemeine Mischungsformel für ε, bzw. P für beliebige Flüssigkeitsmischungen zu finden[2]). Hier kann nur planmässiges Vorgehen und Berücksichtigung der dipolaren Natur der einzelnen Stoffe grössere Klarheit schaffen; auf Äusserungen der individuellen Eigenschaften der einzelnen Stoffe muss man dabei gefasst bleiben. Immerhin wird man bei der Wahl einfacher Dipolmoleküle nicht zu verwickelte Erscheinungen antreffen, so lange die Dipolmomente von einer Grössenordnung sind, also etwa 1 bis $2 \cdot 10^{-18}$ elektrost. Einheiten betragen.

Besonders interessant sind Fälle, wo Momente wesentlich anderer Grösse in Frage kommen. Anhaltspunkte für besonders lange Dipole gibt die Strukturchemie bei den sogenannten Zwitterionen, wo ein organisches Molekül zwei entgegengesetzt geladene Ionen trägt.

Über die Grösse der Momente kann man etwa folgendes sagen: ist die Kette des Moleküls biegsam, dann können sich die Ionenfronten bis auf einen Abstand nähern,

[1]) Siehe hierzu das S. 12 Anm. über deren Molekularvolumen Gesagte.

[2]) Siehe hierzu auch R. Fürth, Ann. d. Phys. **70**, 75 (1923).

der dem Abstand assoziierter Ionen entspricht; solche Ionenpaare (Salzdampfmoleküle) haben Momente der Ordnung 10^{-17}, wofür sowohl neuere Berechnungen von Born und Heisenberg[1]) sprechen, wie die Abstände von Ionen im Gitter der Ammoniumsalze[2]). 10^{-17}, d. h. 5—10mal grösser als die oben genannte Zahl, ist aber ein Mindestwert, der bei steifer Atomkette (z. B. Benzolring, doppelten Bindungen usw.) noch wesentlich überschritten werden kann.

Auflösung von Zwitterionen bringt demnach einen aussergewöhnlich grossen Beitrag P_0 in die Lösung (zudem ist nach Debye $P_0 \sim \mu^2$!) und bei der grossen Empfindlichkeit von ε gegen Änderungen in P (sobald ε selbst gross ist) sind die von Blüh[3]) beobachteten merklichen Erhöhungen von ε auch sehr verdünnter wässeriger Zwitterionlösungen qualitativ verständlich. Für die von Thiel[4]) angekündigten Versuche unter reineren Bedingungen kann man jedenfalls interessante Ergebnisse erwarten. Die von Errera[5]) festgestellten abnorm hohen Werte von ε in kolloiden Lösungen nichtkugeliger Sole, bzw. sehr langgestreckter Teilchen verlieren aus demselben Grunde ihre Absonderlichkeit, handelt es sich ja um Partikel, die schon durch Strömung gerichtet werden und deren Dipolmomente sehr gross sein können.

Auch assoziierte Ionenpaare (Salzdipole) — wie sie in konzentrierten wässerigen Lösungen, in Mitteln kleiner D. K. schon in verdünnten Lösungen, sowie in Salzdämpfen (dort oft zu Quadrupelpolen höher assoziiert, wie z. B. Hg_2Cl_2) vorkommen — haben noch verhältnismässig grosse Momente. Hierzu stimmen, wie schon manchmal erwähnt (z. B. Blüh loc. cit.), Waldens Befunde über die Erhöhung von ε bei Chloroform, Methylenchlorid usw. durch Salzzusatz[6]). Man bekommt mit den einfachen Debyeschen Formeln eine vernünftige quantitative Übereinstimmung mit den Waldenschen experimentellen Werten, wenn man Momente der oben abgeleiteten Grösse benutzt und Assoziationsgrade, wie sie aus entsprechenden Molekulargewichtsbestimmungen[7]) folgen. Zu grosses Gewicht kann man darauf nicht legen, weil die Assoziation der Salzdipole — sowohl mit Ionen als mit Dipolen — nicht einfach zu berücksichtigen ist, und die Salze nicht nur einen Anteil P_0 in die Lösung mitbringen, sondern auch Anteile P_E, P_A

---

[1]) Zeitschr. f. Physik **23**, 407 (1924).

[2]) G. Bartlett und J. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 84 (1921). Zwitterionen tragen meistens ein Ammoniumion!

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **106**, 341, 1923.

[4]) A. Thiel und A. Dassler, Zeitschr. f. physik. Chemie **108**, 298 (1924).

[5]) J. Errera, Kolloidzeitschr **31**, 59 (1922); **32**, 157, 240 (1923).

[6]) P. Walden, Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 1632 (1913).

[7]) P. Walden, Molekulargrössen von Elektrolyten, Dresden und Leipzig 1923.

(deren Grösse nicht bekannt und nur teilweise abschätzbar ist) und P_J (aus den Schwingungen der ganzen Ionen gegeneinander, siehe z. B. Born und Heisenberg, loc. cit. 407)[1]). Demnach müsste beim Studium der Polarisation von Salzlösungen zunächst eine Trennung der einzelnen Beiträge experimentell sichergestellt sein; das heisst es müssten Messungen von ε mit Refraktionsmessungen bis ins langwellige Ultrarot verknüpft werden können. Eine genauere Analyse der Erscheinungen kann für den Zustand solcher Lösungen wertvolles Material liefern. Doch muss man bedenken, dass wegen der Assoziationsmöglichkeiten der Dipole an Ionen zu komplexen Ionen und der Dipole untereinander recht mannigfaltige Erscheinungen zu erwarten sind, was den experimentellen Erfahrungen über die Leitfähigkeit dieser Lösungen und M.G.-Bestimmungen entspricht.

Für den elektrostatischen Charakter dieser Erscheinungen: Ionenassoziation und Dipolassoziation, spricht ihre von Walden empirisch gefundene Abhängigkeit von dem Wert ε des Lösungsmittels. Die Deformation der Ionen ist innerhalb der Salzdipole sehr stark; sie vermag vermutlich einen Teil der hier oft beobachteten Farbänderungen mit der Salzkonzentration zu erklären. Die Deformationsenergie stellt schon bei einfachen Atomionen einen beträchtlichen Teil der gesamten Assoziationsenergie dar[2]); noch stärker wird sie sich bei komplizierteren Ionen und solchen, die geeignete Dipole tragen, bemerkbar machen. Besonders bei grossen Ionen (grosses P_E) oder unsymmetrischen (Dipolanziehung) wird bei Rechnung mit starren Ionenkugeln — wie sie N. Bjerrum[3]) ausgeführt hat — deshalb ein zu kleiner scheinbarer Ionenradius herauskommen; die Werte Bjerrums sind tatsächlich bei Radikalionen auffallend klein, die mehrere Atome enthalten (NO_3, BrO_3, JO_3, ClO_3, MnO_4) und von denen die vier erstgenannten zudem vermutlich unsymmetrisch sind[4]).

---

[1]) Wie schon öfters betont, ist ein grosses ε gegen kleine Änderungen in P sehr empfindlich. Was man beobachtet, ist natürlich stets ε, bzw. P der Lösung. Es ist deshalb auch nötig, sich klar zu machen, dass ε für das Lösungsmittel von dem gemessenen Werte merklich verschieden sein kann, was auch bei der neuerdings mehrfach diskutierten Frage von ε in Salzlösungen von Bedeutung sein kann [siehe z. B. O. Blüh, Zeitschr. f. Physik **25**, 220 (1924)].

[2]) Siehe Born und Heisenberg, loc. cit.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **129**, 325 (1923).

[4]) Bjerrum, loc. cit., schreibt das auffallende Resultat seiner Rechnung in dem Sinne der Unsymmetrie der Ionen zu, wonach eine exzentrisch gelegene Ladung so wirken kann, wie die eines Ions mit kleinerem Radius.

Zusammenfassung.

1. Aus allgemeinen Gründen wird die Verwendung der Molekularpolarisation P zum Studium der molekulartheoretischen Bedeutung dielektrischer Erscheinungen vorgeschlagen.

2. P besteht aus Teilen, die von dem chemischen Bau des Moleküls in verschiedener Weise abhängen. P selbst — und noch weniger ε — kann daher nicht einfach mit chemischen Bedingungen verknüpft sein. Erst das Studium der für die einzelnen Teile von P geltenden Gesetze kann hier bündigere Ergebnisse liefern.

3. Für die Gruppe H_2O-Alkohole wird im Gaszustand ein praktisch gleicher Anteil P_0 (Orientierungspolarisation) festgestellt; d. h. die Dipolmomente in dieser Gruppe können nicht wesentlich verschieden sein.

4. Die Einflüsse der Dipolassoziation auf die Grösse von P_0 werden qualitativ besprochen, wobei sich die Unterscheidung verschiedener Arten von Assoziation als nötig erweist.

5. Die Anteile der Atom- bzw. Ionenpolarisation, sowie die Summe $P_A + P_0$ werden für eine Reihe von kondensierten Stoffen berechnet. Für homologe Reihen folgt, dass die Assoziation von Dipolmolekülen um so stärker ist, je kleiner das Molekül ist.

6. Bei Stoffen mit mehreren dipolaren Gruppen zeigt sich wesentlich die Symmetrie des Moleküls für das Gesamtmoment massgebend. Hierin wird eine Bestätigung der Existenz fertiger Dipole gesehen.

7. Eine merkliche Grösse von P_0 deutet umgekehrt auf geringe Symmetrie des Moleküls, was für Derivate von H_2O und NH_3 besonders gezeigt wird. Dipolmoleküle sind sehr häufig und die gegenseitige Assoziation verschiedenartiger Dipole ist als einfaches Erklärungsprinzip einer Anzahl von chemischen Reaktionen und von Solvatationsvorgängen anzusehen.

8. Die Grösse von P_0 steht bei einfachen Verbindungen in Beziehung zur Kerrkonstante, indem beide Grössen von der Molekülsymmetrie abhängen.

9. Die van der Waalssche Anziehung dipolarer Moleküle zeichnet sich um so mehr von der etwa gleichgrosser quadrupelpolarer aus, je kleiner die Moleküle sind. Zwischen dem hohen Wert von ε einiger anormaler Flüssigkeiten und ihren Assoziationseigenschaften besteht ein natürlicher Zusammenhang.

10. In Mischungen von beliebigen Flüssigkeiten sind wegen der Assoziationsmöglichkeiten keine einheitlichen Verhältnisse zu erwarten; auch hier müsste das Studium der einzelnen Teile von P erfolgen.

11. Abschätzungen ergeben, dass die Momente von Zwitterionen und Salzdipolen relativ sehr viel grösser sind als die Momente aliphatischer Dipolmoleküle oder des Wassers. Hieraus erklären sich qualitativ die Beobachtungen von Blüh über Zwitterionen und von Walden über Salzdipole. Die Deformation von Ionen in solchen Dipolen kann Farbänderungen zur Folge haben und bedingt einen — mit der Grösse und der Unsymmetrie der Ionen wachsenden — Anteil der Assoziationsenergie.

Herrn Prof. Dr. N. Bjerrum möchte ich für das freundliche Interesse an diesen Überlegungen, sowie für die Gelegenheit zu Diskussionen meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Kopenhagen, 21. Juni 1924.

Das Leitvermögen der Chloride in geschmolzenem Antimonchlorür und die Theorie von Ghosh.

Von

Z. Klemensiewicz.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 7. 24.)

Als ich an der Hand meiner vor Jahren ausgeführten Untersuchung[1]) die Theorie von Ghosh für $SbCl_3$-Lösungen prüfen wollte, bin ich zu einigen interessanten Resultaten gekommen, und da auch meine damaligen Messungen ziemlich unbekannt geblieben sind, so habe ich mich entschlossen, deren wichtigste Ergebnisse, mit einigen Korrekturen versehen, hier wiederzugeben und mit der Theorie von Ghosh zu vergleichen.

In den Tabellen 1—4 sind unter η die Äquivalentkonzentrationen im ccm, unter μ die Äquivalentleitfähigkeiten für die vier ein-einwertigen Chloride bei 98·5° verzeichnet. In der Fig. 1 sind als Abszissen $100\sqrt[3]{\eta}$ als Ordinaten $\ln \mu$ genommen. Da die Messungsreihen einander teilweise überdecken, sind die Ordinaten für $RbCl$ um 0·1, für NH_4Cl um 0·05 nach oben verschoben.

Es zeigt sich zuerst, dass für jeden einzelnen Elektrolyt der Funktionsverlauf, innerhalb der Konzentrationsgrenzen von etwa 0·002 bis 0·4 Mol im Liter, ein streng linearer ist, wobei die Geraden für KCl, $RbCl$ und NH_4Cl eine der theoretischen fast genau entsprechende Neigung aufweisen. Es beträgt nämlich $\operatorname{tg} \alpha = -0{\cdot}0365$ für KCl, $-0{\cdot}0313$ für $RbCl$ und $-0{\cdot}0322$ für NH_4Cl, während man theoretisch nach Ghosh für einen ein-einwertigen Elektrolyten $-0{\cdot}033$ erhält, falls die

[1]) Bulletin Acad. des Sciences Cracovie. Cl. sciences mathem. et nat. 1908, S. 485.

Tabelle 1. *KCl.*

$\eta \cdot 10^6$	μ	$\eta \cdot 10^6$	μ	$\eta \cdot 10^6$	μ
2·42	151·5	89·2	110·7	260·8	94·9
3·35	150	101·3	107·8	282·2	94·0
5·81	142·5	115·3	108·1	288·3	92·3
10·23	134·9	127·5	106·8	312·6	92·4
16·0	131·2	136·4	105·5	338·3	89·5
22·5	127·1	156·0	104.1	373·3	88·0
28·42	125·0	169·5	102·0	402·7	86·2
32·52	123·8	183·6	101·2	435·2	85·1
40·82	121·5	196·8	99.9	460·8	83·3
51·7	118·1	212·2	98·8	520·5	82·0
67·82	114·5	230·6	97·0		
78·6	113·3	246·3	95·2		

Tabelle 2. *RbCl.*

$\eta \cdot 10^6$	μ	$\eta \cdot 10^6$	μ	$\eta \cdot 10^6$	μ
6·10	151·8	43·5	125·7	107·2	113·5
12·6	133·5	45·5	124·5	117·7	112·3
14·9	134·5	51·6	124·3	123·9	112·8
16·9	133·7	65·5	118·8	135·2	111·4
19·5	133·2	72·6	117·5	144·1	110·6
21·5	131·3	79·6	116·2	160·8	109·3
26·5	130·6	82·2	117·0	176·2	108·1
29·1	129·9	89·8	115·1	198·7	106·2
33·4	129·3	98·0	114·7	213·3	103·9
38·0	127·0				

Tabelle 3. *NH_4Cl.*

$\eta \cdot 10^6$	μ	$\eta \cdot 10^6$	μ	$\eta \cdot 10^6$	μ
3·10	146·7	84·1	111·6	244·8	96·8
7·03	143·3	119·2	107·6	290	94·3
12·8	129·7	154·3	103·7	343	91·3
24·8	124·3	199·3	100·3	395	89·2
44·5	119·1				

Tabelle 4. *TlCl.*

$\eta \cdot 10^6$	μ	$\eta \cdot 10^6$	μ	$\eta \cdot 10^6$	μ
9·68	117	22·7	102·2	65·4	87·6
14·15	109·1	35·0	95·9	76·1	81·5
14·6	109	49·5	91·5	90·1	79·4

Dielektrizitätskonstante von $SbCl_3$ zu rund 30 bei der obigen Versuchstemperatur eingesetzt wird. Sie wurde von Schlundt[1]) bei 75° gleich 33·2 gefunden. Dagegen hat die Gerade für $TlCl$ eine viel grössere Neigung ($\text{tg}\,\alpha = -0{\cdot}067$), die sich sogar dem theoretischen Werte für zwei-einwertige Salze ($-0{\cdot}076$) nähert. Man könnte eine Erklärung dieser Diskrepanz in den Nebenvalenzen des bekanntlich auch dreiwertig sich betätigenden Tl suchen.

Das Merkwürdigste an diesen Resultaten vom Standpunkte der Theorie von Ghosh ist aber die Tatsache, dass sich die $SbCl_3$-Lösungen der Chloride der linearen Beziehung ohne weiteres so gut fügen. Die-

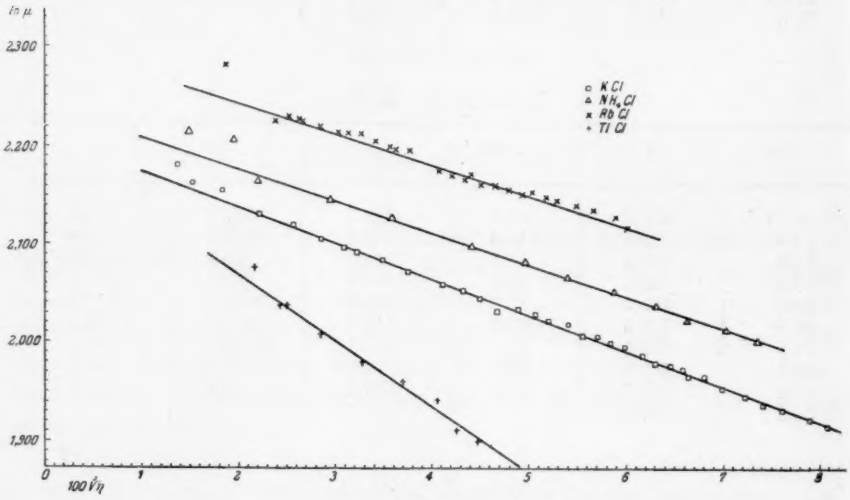


Fig. 1.

selben bilden nämlich, wegen des dem Elektrolyt mit dem Lösungsmittel gemeinschaftlichen Anions, ein Analogon zu den wässerigen Lösungen der starken Basen. Damit im Einklang fanden K. Frycz und St. Tołłoczko[2]) für die Überführungszahlen des Cl'-Ions in $SbCl_3$, je nach der Konzentration, bei KCl Werte zwischen 0·9 und 0·876, bei NH_4Cl zwischen 0·910 und 0·871. Während also das Cl'-Ion in Wasser ebenso schnell wie das K'-Ion wandert, ist es in $SbCl_3$ etwa siebenmal beweglicher. Man sollte also erwarten, dass, wie dies für die

[1]) Journ. Phys. Chem. **5**, 153, 503 (1901).

[2]) Gedenkbuch der Lemberger Universität, Lemberg 1912 (polnisch). Wie mir Prof. Tołłoczko mitteilt, soll diese Arbeit demnächst in deutscher Sprache zum Abdruck gelangen.

starken Basen und Säuren im Wasser der Fall ist, erst eine entsprechende Herabsetzung der μ-Werte den linearen Gang ergibt. Diese Korrektur liesse sich ja in unserem Falle ebenso gut durch das mögliche Überspringen des Cl'-Ions von Molekül zu Molekül des Lösungsmittels und die dadurch vorgetäuschte abnorm grosse Beweglichkeit des Cl'-Ions motivieren, ist aber, wie wir sehen, unnötig.

Die nach Frycz und Tołłoczko[1]) mit ansteigender Konzentration stark zunehmenden Überführungszahlen des Cl' habe ich graphisch extrapoliert unter der Voraussetzung, dass dieselben mit wachsender Verdünnung einem konstanten Werte zustreben, woraus sich

$(1-n)_{NH_4'} = 0{\cdot}140, \quad n_{Cl'} = 0{\cdot}860, \quad (1-n)_{K'} = 0{\cdot}125, \quad n_{Cl'} = 0{\cdot}875$

ergibt. Andererseits geben die Geraden der Fig. 1 bis zum Schnittpunkte mit der Y-Achse verlängert folgende μ_∞-Werte:

KCl	NH_4Cl	$RbCl$	$TlCl$
163	154	160	159

Daraus bekommt man für die Beweglichkeit des Cl'-Ions 132·4 bzw. 142·6. Das Mittel 137·5 will ich als vorläufigen Wert für $l_{Cl'}$ behalten, unter dessen Zugrundelegung sich folgende Beweglichkeiten in $SbCl_3$ berechnen lassen:

Cl'	K'	NH_4'	Rb'	Tl'
137·5	25·5	16·5	22·5	21·5

gegenüber den in wässeriger Lösung bei 18° gemessenen:

65·4	64·7	64	67·6	66

Wenn man bedenkt, dass die Zähigkeit des $SbCl_3$ bei 98·5° 0·0198, die des Wassers bei 17° 0·01085 beträgt, so erscheinen die Beweglichkeiten der Kationen in $SbCl_3$ immerhin etwas zu gering.

Das einzige ein-zweiwertige Salz, dessen Leitfähigkeit in $SbCl_3$ gemessen werden konnte, nämlich $HgCl_2$, hat sich als sehr wenig dissoziiert erwiesen. Sein Äquivalentleitvermögen in 0·08 norm. Lösung (siehe Tabelle 6) ist rund 100mal kleiner wie dasjenige von KCl, was sicher nur zum geringen Teil auf kleinerer Beweglichkeit der Hg-Ionen beruht. Auch die äusserst geringe Löslichkeit der zwei- und dreiwertigen Chloride in $SbCl_3$ ist wohl durch schlechte Dissoziation bedingt, da einige gut lösliche, wie $BiCl_3$ und $AsCl_3$, ebenfalls sehr schlecht leitende Lösungen geben. Damit steht im Einklang, dass das ein-drei-

[1]) Loc. cit.

wertige $SbCl_3$ in reinem Zustande ungemein schlecht leitet. Ich habe bei mehrmals destilliertem Präparat bei 98·5° ein Eigenleitvermögen von nur $8{\cdot}5 \cdot 10^{-7}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ gemessen, ein Wert, den man noch wahrscheinlich durch besonders sorgfältige Reinigung heruntersetzen könnte.

Wenn also ein-dreiwertige Elektrolyte fast gar nicht, ein-zweiwertige wenig dissoziiert sind, so dürfte man annehmen, dass auch nicht alle ein-einwertige Salze, wie es Ghosh annimmt, vollständig dissoziiert zu sein brauchen, sondern je nach den chemischen Eigenschaften ihrer Bestandteile feinere Unterschiede des Dissoziationsgrades aufweisen, wodurch sich die geringen Verschiedenheiten in der Neigung der Geraden erklären. Dabei darf man nicht vergessen, dass der lineare Verlauf der $\sqrt[3]{\eta}\ln\mu$-Kurven sich theoretisch nur unter der Voraussetzung ergibt, dass die Dielektrizitätskonstante von der Konzentration der Lö-

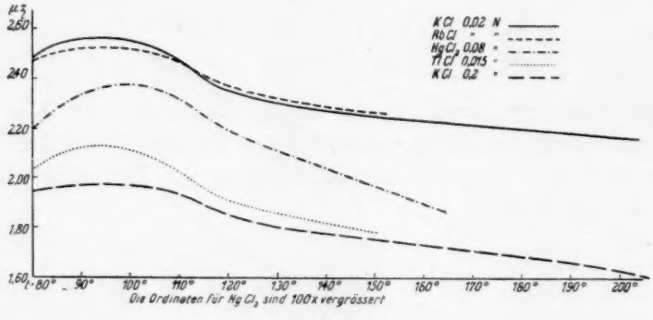


Fig. 2.

sung unabhängig und gleich derjenigen des reinen Lösungsmittels ist. Wie genau das wirklich zutrifft ist bisher mangels einer geeigneten Methode zur Messung der Dielektrizitätskonstante gut leitender Flüssigkeiten nicht bekannt. In dieser Hinsicht wäre also die von Fürth vorgeschlagene Methode[1]) sehr wichtig.

Über den Temperatureinfluss geben die Werte der Tabelle 5 Aufschluss. Ich habe dann die Leitfähigkeiten auf den Zähigkeitsfaktor korrigiert und die diesbezüglichen Kurven in der Fig. 2 dargestellt. Sie zeigen für alle ein-einwertige Elektrolyte, *TlCl* mit eingerechnet, einen völlig gleichartigen Verlauf. Das Maximum liegt bei etwa 95°. Der Temperaturverlauf des „Aktivitätskoeffizienten" hängt also bei allen geprüften Salzen von demselben Faktor — etwa der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante, wie es Ghosh verlangt, ab.

[1]) R. Fürth, Zeitschr. f. Physik **22**, 98 (1924).

Tabelle 5.

$t°$	KCl 0·02		KCl 0·2		$RbCl$ 0·2		$TlCl$ 0·015		$TlCl$ 0·0325		$HgCl_2$ 0·08		Zähigkeitskoeffizient ζ von $SbCl_3$
	μ	$\frac{d\mu}{dt}\cdot\frac{1}{\mu_{100°}}$	μ	$\frac{d\mu}{dt}\cdot\frac{1}{\mu_{100°}}$	μ	$\frac{d\mu}{dt}\cdot\frac{1}{\mu_{100°}}$	μ	$\frac{d\mu}{dt}\cdot\frac{1}{\mu_{100°}}$	μ	$\frac{d\mu}{dt}\cdot\frac{1}{\mu_{100°}}$	μ	$\frac{d\mu}{dt}\cdot\frac{1}{\mu_{100°}}$	
79·1	102·9	0·0109	80·9	0·0098	102	0·0101	—	—	—	—	—	—	0·0241
89·1	117·2		90·9		115·3		96·8	0·0107	—	—	1·07	—	—
99·1	131·2	0·0104	101·6	0·0116	130·3	0·0106	108·4		—	—	—	0·0119	0·01955
109	144·9		113·4		144·2		118·6	0·0089	104·1	—	1·36	—	—
119	158·9	0·0103	124·6	0·0092	158·6	0·0109	128·3		—	0·0084	—	0·0086	0·0148
129·1	172·5		134		172·9		137·5	0·0081	120·1	—	1·57	—	—
139·2	182·4	0·0098	143·6	0·0079	184·4	0·0087	146·3		—	0·0078	—	0·0059	0·0124
149·3	195·4		151·6		195·8		154·4		133·1	—	1·71	—	—
159·7	206·4	0·0091	159·6	0·0078									0·0108
170	218·4		168·7										—
181·2	228·4	0·0060	175	0·0058									0·0097
191·6	237·6		180·8										0·0091
202	246·9		185·3										—

Auf quantitative Übereinstimmung kann natürlich solange die Dielektrizitätskonstante von $SbCl_3$ in ihrem Temperaturverlauf unbekannt ist, nicht geprüft werden. Bei $HgCl_2$ ist die Lage des Maximums etwas verschoben, was auf einen Einfluss der veränderlichen Dissoziation hinweist.

Zusammenfassend

können wir sagen:

1. Die in $SbCl_3$ gelösten KCl, NH_4Cl, $RbCl$ zeigen in weiten Konzentrationsgrenzen einen von der Theorie für ein-einwertige Salze geforderten Verlauf des Äquivalentleitvermögens.

2. Auch bei $TlCl$ ist die geradlinige Beziehung zwischen $\sqrt[3]{\eta}$ und $\ln \mu$ vorhanden, jedoch mit einer der höheren Wertigkeit entsprechenden Neigung.

3. Höherwertige Salze sind in $SbCl_3$, wenn überhaupt löslich, viel schwächer dissoziiert als es die Theorie von Ghosh verlangt.

4. Der Temperaturverlauf des Leitvermögens entspricht qualitativ der Theorie. Quantitative Schlüsse sind mangels einer genaueren Kenntnis der Dielektrizitätskonstante nicht möglich.

Lwów (Lemberg), I. Physikalisches Institut der Techn. Hochschule.

Über die Geschwindigkeit bimolekularer Reaktionen in Lösungen.

Von

J. A. Christiansen.

(Eingegangen am 18. 8. 24.)

§ 1. Über die Arbeiten von J. N. Brönsted und N. Bjerrum.

In einer bekannten Arbeit hat J. N. Brönsted[1]) gezeigt, dass es möglich scheint, die Geschwindigkeit einer bimolekularen chemischen Reaktion, die zwischen zwei in einer Salzlösung befindlichen Ionen vor sich geht, in folgender Weise auszudrücken:

$$h = k \cdot C_1 C_2 \frac{f_1 \cdot f_2}{f_{12}}. \qquad (1)$$

In dieser Gleichung bedeutet k eine von der Salzkonzentration unabhängige Konstante, die aber noch von der Temperatur abhängen kann, f_1 und f_2 sind die thermodynamischen Aktivitätskoeffizienten der reagierenden Ionen 1 und 2, während f_{12} als die entsprechende Grösse für ein eben reagierendes Ionpaar (nach Marcelin als ein kritischer Komplex bezeichnet) gedeutet wird. C_1, C_2 und h bedeuten bzw. Konzentration der reagierenden Ionen und Geschwindigkeit der Reaktion.

Nun kann man mittels der bekannten Gleichungen

$$\xi_1 = C_1 \cdot f_1, \qquad \xi_2 = C_2 \cdot f_2, \qquad \xi_{12} = C_{12} \cdot f_{12} \qquad (2)$$

und der Gleichgewichtsbedingung

$$C_{12} = K \cdot \frac{\xi_1 \cdot \xi_2}{f_{12}},$$

wo ξ die thermodynamischen Aktivitäten bedeuten, die Formel (1) auch wie folgt schreiben:

$$h = k' \cdot C_{12}, \qquad (3)$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 169 (1922)

wo k' jetzt eine neue, von der Salzkonzentration unabhängige Konstante bedeutet und wo ferner C_{12} als die Konzentration der reagierenden Komplexe gedeutet werden kann[1]).

Gleichung (3) ergibt sich zunächst als eine direkte Konsequenz, wenn wir die alte Arrheniussche Annahme der Reaktionskinetik zugrunde legen, dass die reagierenden Komplexe in thermodynamischem Gleichgewicht mit den übrigen sind. Dann wird nämlich die Reaktionsgeschwindigkeit einfach gleich der prinzipiell thermodynamisch berechenbaren Konzentration der reaktionsfähigen Komplexe (die durch bestimmte relative Konfigurationen und Geschwindigkeiten ausgezeichnet sind) multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit pro Sekunde, dass ein reaktionsfähiges Komplex wirklich reagiert[2]). Wenn es nun wirklich möglich wäre, die reaktionsfähigen Komplexe mittels ihrer (generalisierten) Koordinate und Geschwindigkeiten zu charakterisieren, müsste auch diese Wahrscheinlichkeit unabhängig von der Gegenwart fremder Molekeln sein. Mittels der genannten Variablen ist nämlich nach der klassischen Theorie nicht nur der augenblickliche Zustand, sondern auch das Schicksal des Komplexes während einer kurzen Zeit bestimmt. Dementsprechend können wir in der Quantentheorie die oben erwähnten, von dem Zustand des Systems abhängigen, von der Aussenwelt dagegen unabhängigen Wahrscheinlichkeiten einführen.

Es ist nun wohlbekannt, dass der Annahme von thermodynamischem Gleichgewicht zwischen reagierenden und normalen Molekeln gewisse Schwierigkeiten entgegenstehen, weil es den Anschein hat, dass die Reaktions„wärme" dem reagierenden Komplex nicht genügend schnell zugeführt bzw. abgeführt werden kann. Erstens fallen aber diese Schwierigkeiten, wenn es sich um Reaktionen in Lösungen handelt, nicht stark ins Gewicht, weil hier die Stösse der sehr zahlreichen Lösungsmittelmolekeln das Aufrechterhalten der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung besorgen und zweitens scheinen die Verhältnisse, auch wenn es sich um Gasreaktionen handelt, so zu liegen, dass der richtige Ausdruck für die Geschwindigkeit genau derselbe ist wie das mittels der Arrheniusschen Anschauungen hergeleitete (3),

---

[1]) Eine solche Auffassung der Gleichung (1) wurde bereits von Frl. A. Delbanco in einem Vortrag (17. skandinaviske Naturforskermöde, Göteborg 1923) benutzt.

[2]) Vgl. die Diskussion von Kramers und Verf., Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 451 (1923). Ich habe in meiner Dissertation (1921) die Methode gebraucht, um zu einen Ausdruck für die Temperaturvariation der Reaktionsgeschwindigkeit zu gelangen, die Überlegungen unterscheiden sich aber nur formal von den Arrheniusschen.

selbst wenn man eigentlich nicht von Gleichgewicht zwischen reagierenden und normalen Molekeln sprechen kann[1]).

Es scheint daher nicht unwahrscheinlich, dass der Brönstedschen Beziehung wirklich nicht nur angenäherte, sondern auch exakte Gültigkeit zuzuschreiben ist. Die exakte Gültigkeit wird dadurch ermöglicht, dass die „kritischen Komplexe", die zwei reziproken Elementarreaktionen entsprechen, wegen der prinzipiellen Umkehrbarkeit der Elementarprozesse, sich nur dadurch unterscheiden können, dass einander entsprechende Geschwindigkeiten entgegengesetzte Vorzeichen haben, während die Konfigurationen und die Geschwindigkeitsquadrate der zwei Systeme paarweise einander gleich sind. Also müssen die von den umgebenden Molekeln auf zwei reziproke „kritische Komplexe" wirkenden Kräfte und daher auch die Aktivitätskoeffizienten dieser Komplexe einander gleich sein. Man sieht daher, dass die zwei Geschwindigkeitsausdrücke, die den zwei reziproken Reaktionen entsprechen, bei Division die richtige Gleichgewichtsbedingung geben, was natürlich eine notwendige Bedingung für deren exakte Gültigkeit ist.

Man muss aber erinnern, dass der Gleichung (1) in der hier geschilderten Auffassung, nur eine reale Bedeutung zukommt, wenn es möglich ist, den Aktivitätskoeffizienten f_{12} unabhängig von den Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit zu bestimmen. Da eine direkte Bestimmung wohl ausgeschlossen ist, muss man sich zur Zeit mit mehr oder weniger groben Analogieschätzungen begnügen, dass dieser Weg aber fahrbar ist, hat Brönsted in seiner Abhandlung in überzeugender Weise nachgewiesen.

Nun ist zu bemerken, dass Brönsteds Argumentation, die prinzipiell verschieden von der hier gegebenen ist, nicht sehr durchsichtlich ist, so dass sie nicht unmittelbar überzeugend wirkt, ohne dass damit gesagt sei, dass sie im Grunde genommen unrichtig ist. Eher wäre vielleicht seine Methode prinzipiell für die obige vorzuziehen.

Brönsteds Beweisführung hat dann N. Bjerrum[2]) veranlasst, ihr eine Kritik zu widmen und eine etwas andersartige Ableitung des kinetischen Aktivitätsfaktors zu geben. Bjerrums Formel unterscheidet sich insofern von Brönsteds, als er die Reaktionsgeschwindigkeit (h) der Konzentration von Stosskomplexen (statt der von reagierenden Komplexen) proportional setzt:

$$h = k'_{Bj} \cdot C_S, \tag{4}$$

[1]) Siehe Christiansen und Kramers, loc. cit.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **108**, 82 (1924).

woraus er weiter mittels der Annahme von Gleichgewicht zwischen A- und B-Molekeln und Stosskomplexe schliesst, dass

$$h = k \cdot C_A \cdot C_B \frac{f_A \cdot f_B}{f_S} . \qquad (5)$$

Die Gleichung (4) unterscheidet sich in charakteristischer Weise von der entsprechenden Gleichung (3). In (3) ist der Konzentrationsfaktor (bei Reaktionen mit messbaren Geschwindigkeiten) stark temperaturabhängig und k' nicht oder sehr wenig. In Gleichung (4) ist dagegen C_S wenig und k'_{Bj} stark temperaturabhängig[1]).

Dagegen ist der Unterschied der Gleichungen (1) und (5) nur der, dass in (5), Bjerrums Gleichung, der Aktivitätskoeffizient des „Stosskomplexes" statt des „kritischen Komplexes" auftritt. Praktisch ist der Unterschied zwischen beiden Gleichungen sicher belanglos, weil wir zur Zeit, so weit ersichtlich, überhaupt keine Mittel haben, um zwischen f_S (5) und f_{12} (1) zu unterscheiden[2]). Prinzipiell ist er aber von Bedeutung, insofern es für die exakte Gültigkeit der Gleichung (5) notwendig ist, dass das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten der zwei reziproken Stosskomplexe unabhängig von der Totalkonzentration ist. Die entsprechende Bedingung ist, wie oben erwähnt, für f_{12} der Gleichung (1) automatisch erfüllt, seine Gültigkeit für f_S müsste man aber eigentlich zuerst beweisen. In dieser Hinsicht steht also Bjerrums Ausdruck formal vor dem Brönstedschen zurück.

Ohne auf eine nähere Diskussion der zwei Arten der Ableitung einzugehen, möchte ich hier unten von beiden etwas verschiedene geben für den Fall einer Reaktion zwischen Ionen in einer verdünnten Salzlösung. Sie ergibt sich als eine direkte Konsequenz von Vorstellungen über die Geschwindigkeiten der bimolekularen Reaktionen, die sich in den letzten Jahren eingebürgert haben, und der Debye-Hückelschen Theorie der Aktivitätskoeffizienten für Ionen. Wegen der Einführung von dem etwas unbestimmten Begriff „Stosszahl" ist sie zwar nicht ganz scharf zu formulieren, hat aber dafür,

[1]) In dieser Verbindung möchte ich gern bemerken, dass es mir praktisch erscheint, das Wort „spontan" in der Reaktionskinetik wie in der Atomphysik nur in der von A. Einstein [Physik. Zeitschr. **18**, 121 (1917)] eingeführten Bedeutung anzuwenden, nämlich von Elementarprozessen, die mit einer von der äusseren Welt unabhängigen Wahrscheinlichkeit pro Sekunde vor sich gehen. Vgl. dagegen Bjerrum, loc. cit., S. 86 u. 99.

[2]) Die „Stosskomplexe" und die „kritischen Komplexe" verhalten sich wahrscheinlich zueinander etwa wie eine „normale" zu einer angeregten Molekel. Mit der Genauigkeit, mit welcher wir diesen die gleichen Aktivitätskoeffizienten zuschreiben können, können wir es also wahrscheinlich auch für jenen tun.

meiner Meinung nach, den Vorteil, ziemlich anschaulich zu sein. Ich bemerke, dass sie in den Hauptzügen unabhängig von aber etwas später als Bjerrums Abhandlung ausgearbeitet wurde.

§ 2. Über die Geschwindigkeit bimolekularer Reaktionen.

Dank den Untersuchungen verschiedener Forscher[1]) besitzen wir heute ein Bild der bimolekularen Reaktionen, das in grossen Zügen Rechenschaft für deren Geschwindigkeit abzulegen befähigt ist.

Es ist nämlich möglich, die Geschwindigkeit einer bimolekularen Gasreaktion mittels der Gleichung

$$h = C_1 \cdot C_2 \cdot v_{12} \sqrt{T} e^{-\frac{Q_{12}}{RT}} \tag{6}$$

auszudrücken. Hier bedeutet h die Geschwindigkeit (in Mol/Liter pro Sekunde), C_1 und C_2 die molaren Konzentrationen der zwei Gasarten 1 und 2 und endlich sind v_{12} und Q_{12} zwei für die betreffenden Reaktionen charakteristische Konstanten. Bekanntlich lässt sich andererseits die Stosszahl S_{12} pro Sekunde und pro Liter in der Gasmischung in folgender Weise ausdrücken

$$S_{12} = C_1 C_2 \cdot Z_{12} \sqrt{T}, \tag{7}$$

wo Z_{12} eine für die betreffenden Molekelarten charakteristische von den Konzentrationen aber unabhängige Grösse ist. Eine Untersuchung der Zahlenwerte von v_{12} bei einigen Gasreaktionen lehrt nun, dass v_{12} und Z_{12} von derselben Grössenordnung sind, und zwar so, dass v_{12} gewöhnlich etwas kleiner als Z_{12} ist. Dieses Verhältnis kann man in folgender Weise deuten:

Wir nehmen an, dass eine Reaktion zwischen den zwei Molekeln nur dann vor sich gehen kann, wenn sie gegeneinander mit einer solchen Relativgeschwindigkeit stossen, dass die entsprechende kinetische Energie der mittleren kinetischen Energie der zwei Molekeln bei der betrachteten Temperatur mit Q_{12} cal. (pro Mol) übertrifft, und dass sie eventuell ausserdem eine gewisse relative Orientierung beim Stoss haben sollen. Ein Komplex von zwei derartigen Molekeln nennt

[1]) Siehe Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 226 (1889); Krüger, Göttinger Nachrichten 1908, S. 1; Goldschmidt, Physik. Zeitschr. **10**, 206 (1909); Marcelin, Ann. de Phys. **3**, 120 (1915); Wm. Mc. C. Lewis, Journ. Chem. Soc. 1915 und folgende Jahre; Trautz, z. B. Zeitschr. f. anorg. Chemie **102**, 81 (1918); K. F. Herzfeld, Ann. d. Physik **59**, 635 (1919) u. Zeitschr. f. Elektrochemie **25**, 301 (1919); J. A. Christiansen, Danske Vidensk. Selskabs math. fys. Meddelelser **1**, Heft 14 (1919); M. Polanyi, Magy. Chem. Foly. (1919); Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 49 (1920); siehe auch Zeitschr. f. Physik **2**, 109 (1920).

man häufig einen aktiven Komplex[1]). Als Ausdruck für die Aktivierungsgeschwindigkeit bekommen wir sodann das Produkt von der Stosszahl bei den betreffenden Konzentrationen und die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Relativgeschwindigkeit beim Stoss die oben genannte Bedingung erfüllt. Sie wird sich angenähert wie $e^{-\frac{Q_{12}}{RT}}$ verhalten. Dazu kommt endlich ein Faktor, der einen Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit der oben erwähnten räumlichen Orientierung beim Stoss geben soll, wir werden sie Ω, den sterischen Faktor, nennen.

Es ist aber noch nicht gesagt, dass Komplexe, die die oben angegebenen Bedingungen erfüllen, immer in Wechselwirkung treten werden. Sie können nämlich von einer dritten Molekel in solcher Weise beeinflusst werden, dass die Wechselwirkung verhindert wird (Inaktivierung). Grob gesprochen kann man sich vorstellen, dass ein Dreierstoss eintritt, wobei die für die Reaktion notwendige Energie so verteilt wird, dass sie nicht mehr für das Zustandekommen der Reaktion hinreichend ist. Die Wahrscheinlichkeit, dass der Komplex wirklich reagiert, muss von der Form

$$\frac{\varrho}{\varrho + \Sigma \eta C} \tag{8}$$

sein, wo ϱ als die „Geschwindigkeit" (die Wahrscheinlichkeit pro Sekunde) der spontanen Elementarreaktion im aktivierten Komplex gedeutet werden kann, und die C die Konzentrationen der verschiedenen anwesenden Molekelarten (die der Lösungsmolekeln einbegriffen) in der unmittelbaren Nähe des reagierenden Molekelpaars, die mitunter verschieden von den mittleren Konzentrationen in dem reagierenden Gemisch sein können, bedeuten. Endlich sind die η Zahlenkoeffizienten von solcher Grösse, dass die Summe ihrer Produkte mit den bezüglichen Konzentrationen die Wahrscheinlichkeit pro Sekunde für die oben besprochene Inaktivierung durch die Gegenwart anderer Molekeln ausdrückt[2]).

Man sieht sofort, dass (8) bei kleinen Konzentrationen gleich 1 wird und bei sehr grossen sich dem Grenzwert $\frac{\varrho}{\Sigma \eta C}$ nähert.

---

[1]) Es soll ausdrücklich betont werden, dass dieser Ausdruck sehr wenig mit dem von G. N. Lewis eingeführten thermodynamischen Begriff „Aktivität" zu tun hat.

[2]) Wir können $\Sigma \eta C$ als die Wahrscheinlichkeit einer von den Lösungsmittelmolekeln „induzierte" Inaktivierung bezeichnen. Dass eine induzierte Aktivierung in (8) nicht berücksichtigt ist, liegt darin, dass eine solche als die Eröffnung eines neuen Reaktionsweges aufzufassen wäre.

Wir erwarten also, dass wir die Reaktionsgeschwindigkeit als

$$h = C_1 C_2 Z_{12} \sqrt{T}\, e^{-\frac{Q_{12}}{RT}} \Omega \frac{\varrho}{\varrho + \Sigma \eta C} \tag{9}$$

ausdrücken können. Das empirische für Gasreaktionen gefundene Resultat ($v_{12} \sim Z_{12}$) müssen wir also so deuten, dass das Produkt

$$\Omega \frac{\varrho}{\varrho + \Sigma \eta C} \tag{10}$$

nicht sehr verschieden von 1 ist. Nun ist eben bei Gasreaktionen das Glied $\Sigma \eta C$ voraussichtlich klein im Verhältnis zu der Grösse ϱ [1]) und es scheint also sehr wahrscheinlich, dass der sterische Faktor Ω von der Grössenordnung 1 ist.

Wenn wir jetzt zur Diskussion der in Lösungen vor sich gehenden bimolekularen Reaktionen übergehen, können wir ganz ähnliche Überlegungen anwenden und zwar so, dass wir den Stosskoeffizienten Z_{12} Zahlenwerte von derselben Grössenordnung wie bei Gasreaktionen zuschreiben müssen, da wie bekannt, die Molekeln durchgehend ungefähr gleich gross sind.

Bringt man aber die gemessenen Geschwindigkeiten auf die Form

$$h = C_1 C_2 v_{12} \sqrt{T}\, e^{-\frac{Q_{12}}{RT}}, \tag{6}$$

oder was für den Zweck einer vorläufigen Orientierung ebenso gut und etwas bequemer ist, auf die Form

$$h = C_1 C_2 v\, e^{-\frac{Q'_{12}}{RT}},$$

so sieht man sofort einen Unterschied gegen die Gasreaktionen. Man findet zwar einige Reaktionen, wo v von derselben Grössenordnung wie $Z_{12}\sqrt{T}$ ($\sim 10^{11}$ Liter/Mol pro Sekunde) ist, häufig ist er aber um mehrere Zehnerpotenzen kleiner.

Tabelle 1 zeigt einige Beispiele.

Welche von den zwei oben angegebenen Möglichkeiten wir zur Erklärung der kleinen Ausbeutezahlen heranziehen müssen, ist zwar zweifelhaft. Da aber kein Grund dafür zu sehen ist, dass die Orientierung bei Reaktionen in Lösungen eine grössere Rolle spielen sollte, als bei Gasreaktionen und ausserdem die Dreierstösse in Flüssigkeiten sehr viel häufiger als in Gasen sind, so scheint es doch sehr wahrscheinlich, dass wir dem Lösungsmittel einen hemmenden Einfluss zuschreiben müssen, d. h., wir müssen der auf das Lösungsmittel bezüglichen Konstanten η des Ausdrucks (8) einen nicht verschwindenden Wert beilegen.

[1]) Siehe Christiansen und Kramers, loc. cit.

Tabelle 1.
Charakteristische Konstanten bimolekularer Reaktionen.

Reaktion	Lösungsmittel	Q	B	Verfasser
Hydrolyse mittels H^+ von:				
Methylacetat	Wasser	17100	8·6	Lamble und Lewis[1]
Äthylacetat	„	16500	8·2	Drushel und Dean[2]
Äthylpropionat	„	16300	8·1	Drushel und Dean[3]
Äthylbutyrat (*n*) . . .	„	14300	6·4	E. W. Dean[4]
Formamid	„	19100	10·2	Crocker[5]
Acetamid	„	20700	10·1	„
Propionamid	„	19800	9·5	„
n-Butyramid	„	20100	9·5	„
Esterifizierung mittels H^+ von:				
Essigsäure	Äthylalkohol	9800	7·1	H. Goldschmidt[6]
Phenylessigsäure . . .	„	9600	6·6	„
Bildung von substituierten Ammoniumjodiden aus:				
Allyljodid + Dimethylanilin	„	15400	7·8	Preston und Jones[7]
Allyljodid + Triisoamylamin	„	15300	7·5	„

Q und B sind durch die Gleichung

$$\log_{10} k = -\frac{Q}{4{\cdot}57\,T} + B$$

definiert, wo k die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion ist. Zeiteinheit 1 Sekunde, Konzentrationseinheit 1 Mol/Liter.

Was aber noch sehr wichtig ist, wir können ohne Hypothese schliessen, dass in Lösungen nur ein kleiner Bruchteil der Stösse, die an und für sich genügend energisch sind, wirklich zur Reaktion führen, und dass wir daher hier mit thermodynamischem Gleichgewicht zwischen den reaktionsfähigen (aktiven) und den übrigen Molekeln mit grosser Sicherheit rechnen dürfen.

[1] Journ. Chem. Soc. **105**, 2330 (1914).
[2] Amer. Journ. of Sc. **34**, 293 (1912).
[3] Amer. Journ. of Sc. **35**, 486 (1913).
[4] Amer. Journ. of Sc. **37**, 331 (1914).
[5] Journ. Chem. Soc. **91**, 593 (1907).
[6] Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 8 (1909).
[7] Journ. Chem Soc. **101**, 1938 (1912).

§ 3. Berücksichtigung der elektrostatischen Kräfte bei Ionenreaktionen.

Wir stellen uns jetzt die Aufgabe, zu finden, in welcher Weise der Ausdruck (9) für die Reaktionsgeschwindigkeit zu modifizieren ist, wenn es sich um eine Reaktion zwischen zwei Ionen 1 und 2 handelt.

Wir betrachten zuerst den Einfluss auf die Stosszahl. Bekanntlich benutzt man für deren Berechnung in der kinetischen Gastheorie die Voraussetzung, dass die mittlere Konzentration von Molekeln 2 in der Nähe einer bestimmten Molekel 1 dieselbe ist, wie die mittlere Konzentration in der ganzen Gasmasse. Wenn es sich um zwei Ionen handelt, können wir aber diese Voraussetzung nicht aufrechthalten. Nach Boltzmann[1]) muss nämlich, wenn man thermodynamisches Gleichgewicht auch in der unmittelbaren Nähe des Ions voraussetzt, die mittlere „Konzentration" von Ionen 2 im Abstand r von der Ionenladung 1 mittels der Formel

$$C = C_2 \cdot e^{-\frac{\nu_2 \varepsilon}{kT} \varphi_1} \tag{11}$$

berechnet werden, wo φ_1 das mittlere elektrostatische Potential im Abstand r von der Ionenladung 1, C_2 die Mittelkonzentration der ganzen Lösung an Ionen 2, ν_2 deren mit Vorzeichen gerechnete Valenz, und ε die elektrische Elementarladung bedeuten.

Ausserdem benutzt man die Voraussetzung, dass die Verteilung der translatorischen Energie in der unmittelbaren Nähe einer Molekel genau dieselbe ist, wie in der ganzen Gasmasse. Im Gegensatz zu der oben erwähnten gilt diese Voraussetzung auch, wenn Kräfte irgend einer Art zwischen den Molekeln wirken, es ist ja ein wichtiger Satz der kinetischen Gastheorie, dass die Verteilungsfunktion der translatorischen Geschwindigkeiten eines Schwarms von Molekeln in einem Kraftfeld dieselbe ist, wie in einem feldfreien Raum[2]).

Da nun die Anzahl von Stössen von Molekeln 2 einer bestimmten Geschwindigkeit gegen eine Molekel 1 nach der Theorie[3]) direkt proportional der mittleren Konzentration in der unmittelbaren Nähe von 1 ist, so ist es ohne weiteres einleuchtend, dass man die ganze Stosszahl bei Anwesenheit von elektrostatischen Kräften bekommt, wenn man die Stosszahl, ohne Rücksicht auf diese Kräfte berechnet, mit dem oben erwähnten Faktor $e^{-\frac{\nu_2 \varepsilon}{kT} \varphi_1}$ multipliziert. Je nachdem unsere

[1]) Siehe P. Debye und E. Hückel, Physik. Zeitschr. **24**, 186 (1923).
[2]) Siehe z. B. Jeans, Dynamical theory of gases, 2. Aufl., S. 96 (1916).
[3]) Siehe z. B. Jeans, Dynamical theory of gases, 2. Aufl., S. 18 und 266.

zwei Ionen gleiche oder entgegengesetzte Vorzeichen haben, wird also die Häufigkeit der Stösse von Ionen 2 gegen ein bestimmtes Ion 1 im genannten Verhältnis gegen den Wert für neutrale Molekeln vermindert oder vergrössert. Die Stosszahl pro Liter pro Sekunde wird also gleich

$$Z_{12} C_1 C_2 e^{-\frac{\nu_2 \varepsilon}{kT} \varphi_1} \tag{12}$$

wo Z_{12} nur von den Dimensionen der Ionen abhängt [1]).

Für φ_1 müssen wir selbstverständlich einen Wert benutzen, der einem ganz bestimmten Abstand r, nämlich dem, bis zu welchem die Ionen sich nähern müssen, um in Reaktion treten zu können, entspricht. Da aber φ_1 ausser von r noch von der Totalionenkonzentration der Lösung (siehe Debye loc. cit.) abhängt, wird die Stosszahl (12) in verwickelterer Weise abhängig von den Konzentrationen, als es durch das einfache Konzentrationsprodukt ausgedrückt wird.

Was die Konzentrationsabhängigkeit der anderen in der Gleichung (9) auftretenden Faktoren betrifft, so kann das Exponentialglied $e^{-\frac{Q_{12}}{RT}}$ nach dem hier angenommenen Mechanismus der Reaktion von der Totalionenkonzentration nicht abhängen, da nach dem obigen die Wahrscheinlichkeit, dass ein bestimmtes Ion 2 eine bestimmte kinetische Energie hat, von der Gegenwart des von Ion 1 herrührenden Kraftfeldes unabhängig ist, und sie wird also durch Änderungen der Konzentrationen nicht verändert.

Der Einfluss von Änderungen der Totalkonzentration auf die letzten zwei Faktoren des Ausdruckes (9) ist etwas schwieriger zu überblicken. Was den „sterischen Faktor" Ω betrifft, wird man sich wohl kaum vorstellen können, dass er von der Gegenwart fremder Molekeln abhängig sein soll, jedenfalls wollen wir hier davon absehen.

Etwas anders steht es mit dem Faktor $\frac{\varrho}{\varrho + \Sigma \eta C}$, der einer inaktivierenden Wirkung des Lösungsmittels (im ausgedehntesten Sinne des Wortes) entspricht. Wie schon früher gesagt, scheinen die Versuchsresultate darauf hinzudeuten, dass bei Reaktionen in Lösungen $\varrho \ll \Sigma \eta C$, so dass wir ihn als $\alpha = \frac{\varrho}{\Sigma \eta C}$ schreiben können. Bei kleinen und mittelgrossen Werten von den C [man erinnere der Gleichung (11)], etwa bis 0·1—0·5 norm., wo die Anzahl der gelösten Ionen oder Molekeln in

[1]) Die von Bjerrum, loc. cit., erwähnte „Deformation" der Ionen werden wir hier nicht berücksichtigen.

der Umgebung des reagierenden Komplexes noch klein ist im Verhältnis zur Anzahl der Molekeln des Lösungsmittels, muss α unabhängig von den Konzentrationen der gelösten Stoffe sein. Wenn wir aber ins Gebiet der grösseren Konzentrationen gelangen, wo die Molekeln der gelösten Stoffe nicht selten sind, verglichen mit denen des Lösungsmittels, muss andererseits die Möglichkeit bestehen, dass eine spezifische Wirkung der gelösten Molekeln oder Ionen auftreten kann, die sich entweder als eine Vergrösserung oder eine Verminderung des Faktors α äussern kann, je nachdem die gelösten Molekeln auf die Elementarreaktion weniger oder mehr „hemmend" wirken als die Lösungsmittelmolekeln. Besonders stark treten natürlich diese spezifischen Wirkungen hervor, wo störende Ionen wegen elektrostatischer Anziehung in der Nähe der reagierenden Molekeln stark angehäuft sind. In der Formel können wir der Wirkung in erster Annäherung dadurch Ausdruck geben, dass wir α gleich $\alpha_0(1 + \Sigma\chi_i\zeta_i)$ setzen, wo χ_i-Konstanten, die für die verschiedenen gelösten Molekel-(oder Ionen-)arten charakteristisch sind, und die sowohl positiv wie negativ sein können. Die ζ_i bedeuten die Konzentrationen der gelösten Molekeln (Ionen) in der unmittelbaren Nähe des reagierenden Komplexes, die wegen der elektrostatischen Kräfte sehr verschieden von den entsprechenden Mittelkonzentrationen der Lösung sein können[1]) und deren Wirkung wir daher bis zu ziemlich kleinen Totalkonzentrationen in gewissen Fällen berücksichtigen müssen.

Als Endresultat unserer Überlegungen in diesem Paragraph haben wir also als Ausdruck für die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante k'' einer Reaktion zwischen zwei Ionen gefunden

$$k'' = Z_{12}\sqrt{T}e^{-\frac{Q_{12}}{RT}}\alpha_0\Omega \cdot e^{-\frac{\nu_2\varepsilon}{kT}\varphi_1}(1 + \Sigma\chi_i\zeta_i), \qquad (13)$$

in welcher Formel nur φ_1 und ζ_i Funktionen der Totalkonzentrationen sind.

§ 4. Vergleich mit Brönsteds Formel.

Für den Vergleich unserer Gleichung (13) mit Brönsteds [Gleichung (1) dieser Abhandlung] wollen wir vorläufig den letzten Faktor der unserigen vernachlässigen, was bei kleinen Ionenkonzentrationen bis etwa 0·01—0·05 norm. wohl in den meisten Fällen zulässig ist.

Nach Debye (loc. cit.) ist nun das Potential φ_1 im Abstand r vom Mittelpunkt der Ionenladung 1

$$\varphi_1 = \frac{\varepsilon\nu_1}{D}\frac{e^{-\varkappa r}}{r}, \qquad (14)$$

[1]) Wegen Zahlenwerten siehe S. 50.

wenn der Ionenradius klein ist. D steht hier für die Dielektrizitätskonstante des Mediums und $\varkappa$ ist definiert mittels der Gleichung

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} J^2 N, \tag{15}$$

wo J^2 definiert ist mittels der Gleichungen [1])

$$J^2 = \sum_1^s C_i \nu_i^2 \quad \text{und} \quad \sum_1^s C_i \nu_i = 0.$$

C_i und ν_i sind bzw. die molaren Konzentrationen und die Ladungen der s in der Lösung gegenwärtigen Ionen. Aus (13) mit der erwähnten Vernachlässigung, (14) und (15) ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} \log k'' = \log Z_{12} + \log \alpha_0 + \frac{1}{2}\log T - \frac{Q_{12}}{RT}\log_{10} e \\ - \frac{\nu_1\nu_2\varepsilon^2}{DkT}\frac{e^{-\varkappa r}}{r}\log_{10} e. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Sind nun ausserdem die Ionenkonzentrationen so klein, dass $r\varkappa << 1$, und nur unter dieser Voraussetzung ist (14) exakte Gültigkeit zuzuschreiben, so zerfällt das letzte Glied dieser Gleichung in

$$\log_{10} e\left[-\frac{\nu_1\nu_2\varepsilon^2}{DkT}\frac{1}{r} + 2\sqrt{\pi}\,\frac{\nu_1\nu_2\varepsilon^3}{(DkT)^{3/2}} J\right]. \tag{17}$$

Einsetzen der Zahlenwerte ($\varepsilon = 4{\cdot}77 \cdot 10^{-10}$ st. E, $k = 1{\cdot}371 \cdot 10^{-16}$ Erg/C°, $D = 78{\cdot}8$, $T = 298$ und N [Avogadros Zahl] $= 6{\cdot}06 \cdot 10^{23}$) gibt für wässerige Lösungen

$$\nu_1\nu_2\left[-\frac{3{\cdot}07}{r} + 0{\cdot}711\, J\right] \tag{17a}$$

oder mit μ als Parameter

$$\nu_1\nu_2\left[-\frac{3{\cdot}07}{r} + 1{\cdot}00_3\sqrt{\mu}\right]. \tag{17b}$$

Für r ist der Wert in ÅE $= 10^{-8}$ cm einzusetzen.

Das erste Glied enthält die Grösse r, die den Abstand zwischen den zwei Mittelpunkten der Ladungen im Reaktionsaugenblick bedeutet. Diese Grösse müssen wir nach den früher (S. 44) eingeführten Vorstellungen als unabhängig von der Gegenwart anderer Molekeln und Ionen betrachten, sie muss also von den Konzentrationen unabhängig sein. Dagegen ist das Glied natürlich wegen der Dielektrizitätskonstante vom Lösungsmittel abhängig. In diesem Zusammenhang soll betont werden, dass es nicht möglich ist, dieses Glied allein mit Hilfe von

[1]) J^2 ist also immer das doppelte von G. N. Lewis „ionic strength" μ, vgl. seine „Thermodynamics" 1923, S. 364.

Geschwindigkeitsmessungen bei verschiedenen Temperaturen und gegebenen Salzkonzentrationen zu bestimmen.

Das letzte Glied enthält die Konzentrationen und verschwindet mit diesen. Wir können daher dieses Glied als den Logarithmus eines kinetischen Aktivitätskoeffizienten f_2^1 bezeichnen

$$\log f_2^1 = \nu_1 \nu_2 \cdot 0{\cdot}711\, J = \nu_1 \nu_2 \cdot 1{\cdot}00_3 \sqrt{\mu}. \tag{18}$$

Es ist aber leicht zu zeigen, dass $\log f_2^1$ formal als

$$\log \frac{f_1 f_2}{f_{12}}$$

geschrieben werden kann, wo f_1, f_2 und f_{12} als die thermodynamischen Aktivitätskoeffizienten der Ionen 1, 2 und des Komplexes 12 gedeutet werden können.

Nach Debye ist nämlich der Aktivitätskoeffizient eines Ions in sehr verdünnter Lösung durch die Gleichung gegeben

$$-\log f = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon^2 \nu^2}{DkT} \varkappa = \nu^2 0{\cdot}355\, J = \nu^2 \cdot 0{\cdot}50 \sqrt{\mu}.$$

Also wird, weil $\nu_{12} = \nu_1 + \nu_2$,

$$\log \frac{f_1 f_2}{f_{12}} = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon^2 \varkappa}{DkT} (-\nu_1^2 - \nu_2^2 + (\nu_1 + \nu_2)^2) = \nu_1 \nu_2 \frac{\varepsilon^2 \varkappa}{DkT} = 0{\cdot}711\, \nu_1 \nu_2.$$

Bei ganz kleinen Konzentrationen stimmt also unsere Gleichung (13) formal mit Brönsteds überein.

Dass die Übereinstimmung, den Faktor $e^{-\frac{\nu_2 \varepsilon}{kT} \varphi_1}$ betreffend, allgemein ist, wird durch die folgende Überlegung nahe gelegt:

Wir bemerken, dass $\nu_2 \varepsilon \varphi_1$ als die potentielle Energie von Ion 2 in das von Ion 1 hervorgebrachte mittlere Feld aufzufassen ist. Wir werden eine solche Grösse als V_2^1 bezeichnen, und sie ist als die von den elektrischen Kräften geleistete Arbeit, wenn wir Ion 2 des Ionpaares 12 von Ion 1 ins unendliche (d. h. bis zum Potential 0) entfernen, aufzufassen. Es sei daran erinnert, dass V_2^1, eine verwickelte Funktion [vgl. (14)], der Abstand zwischen den zwei Ionen des Paares sein kann. Bezeichnen wir weiter die potentielle Energie von Ion 1 bzw. 2 in den von allen Ionen in der Lösung hervorgebrachten Feldern mit V_1 bzw. V_2 und setzen wir voraus, dass man mit solchen mittleren Potentialen genau wie mit gewöhnlichen Potentialen rechnen darf, so muss

$$V_1 = V_1^2 + V_1^3 + V_1^4 + \cdots V_1^n$$

und

$$V_2 = V_2^1 + V_2^3 + V_2^4 + \cdots V_2^n.$$

Die potentielle Energie des Ionenenpaares 12, V_{12}, müssen wir definieren als die von den elektrostatischen Kräften geleistete Arbeit, wenn wir die zwei Ionen voneinander und von der Lösung ins unendliche entfernen. Wenn wir jetzt zuerst Ion 1 und dann Ion 2 entfernen, ist die Arbeit

$$V_{12} = V_1^2 + V_1^3 + \cdots + V_1^n + V_2^3 + V_2^4 + \cdots V_2^n.$$

Bei der Entfernung von 2 aus der Lösung ist ja nämlich Ion 1 schon weg und wir dürfen daher $V_2^1 (= V_1^2)$ in der Entfernungsarbeit nicht mitrechnen. Also ist

$$V_2^1 = V_1 + V_2 - V_{12}.$$

Nun ist nach Bjerrum[1]) $f_1 = e^{-\frac{V_1}{kT}}$ usw. und hieraus folgt also direkt

$$e^{-\frac{V_{12}}{kT}} = \frac{f_1 f_2}{f_{12}}.$$

Es lässt sich leider nicht leicht einsehen, dass der letzte Faktor der Gleichung (13) sich in ähnlicher Weise zerlegen lässt, aber es ist andererseits sehr wahrscheinlich, dass es gelingen wird, wenn das Bild des ganzen Mechanismus etwas schärfer gefasst werden kann.

Um die theoretische Behandlung abzuschliessen, müsste man eigentlich auch beweisen, dass der Ausdruck für die Geschwindigkeit (13) zusammen mit dem entsprechenden für die Gegenreaktion automatisch die richtige Gleichgewichtsbedingung gibt. Nun lässt sich ein solcher Beweis, so weit ich sehen kann, zwar in groben Zügen führen; aber bei dem wie gesagt noch nicht genügend scharf gefassten Bild der Reaktion, erübrigt es sich, zu versuchen, den Beweis hier wiederzugeben, um so mehr als die ganze Frage nach dem Zusammenhang zwischen Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten sehr schwierig und vielleicht auch noch nicht ganz abgeklärt ist[2]).

In einer gewissen Beziehung hierzu steht die Frage nach dem Auftreten eines, dem mehrfach erwähnten Faktor $1 + \Sigma \chi_i \zeta_i$ analogen Gliedes in thermodynamischen Aktivitätskoeffizienten. Man fragt sich ganz natürlich, ob man auch nicht in diesen wie in den kinetischen ein entsprechendes Glied erwarten muss. Stellen wir uns z. B. ein Lösungsgleichgewicht vor. Es ist nach der Debyeschen Theorie ganz deutlich, wie die Ionen des festen Stoffes von den gegenseitigen Fernkräften in einer Ionenlösung so zu sagen eingesogen werden, wobei also die Lös-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **108**, 93 (1923).

[2]) Siehe die diesbezügliche Abhandlung von M. Polanyi, Zeitschr. f. Physik **2**, 90 (1920).

lichkeit vergrössert wird. Hierzu kommt aber, dass die gelösten Ionen der direkten Beeinflussung („Berührungskräfte") der Molekeln einer Lösung ausgesetzt sind, die ganz abnorme Zusammensetzung hat. Erstens ist die Totalkonzentration in der Nähe des betrachteten Ions viel grösser als die mittlere, zweitens herrschen entweder die positiven oder die negativen Ionen stark vor, und beide Wirkungen steigen übermässig stark an bei wachsender Valenz der Ionen. Dabei können spezifische Wirkungen zwischen dem „gelösten" Ion und den Ionen der als Lösungsmittel betrachteten Salzlösung merklich werden, die in der ursprünglichen Debyeschen Theorie prinzipiell nicht berücksichtigt sind[1]). Es scheint, dass wir hier eine ungezwungene Erklärung des eigentümlichen Mangels an Symmetrie in der löslichkeitsändernden Wirkung von positiven und negativen Ionen, auf die Brönsted so oft und so nachdrücklich hingewiesen hat[2]), finden können. Da aber diese Fragen etwas ausserhalb des Rahmens dieser Abhandlung fallen, sollen sie hier nicht weiter verfolgt werden.

§ 5. Vergleich mit der Erfahrung.

Über die allgemeine qualitative und quantitative Übereinstimmung der Gleichung (13) mit der Erfahrung brauchen wir hier nicht viel zu sprechen, da sie, wie gesagt, wenigstens in manchen Fällen und vielleicht immer mit Brönsteds Gleichung (1) formal übereinstimmt, deren Übereinstimmung mit der Erfahrung von Brönsted erwiesen ist.

Dagegen möchte ich gern ein paar Worte über den Einfluss des neu eingeführten Faktors $(1 + \Sigma \chi_i \zeta_i)$ auf die Reaktionsgeschwindigkeit sagen, in Anschluss an die Diskussion eines konkreten Beispiels.

Um auf die elektrischen Kräfte bei der Berechnung der Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion (oder vielmehr bei der Berechnung von deren Konzentrationsabhängigkeit) Rücksicht zu nehmen, muss man[3]) sich oft, insbesondere wenn es sich um Reaktionen handelt, in denen grössere organische Molekeln beteiligt sind, vorstellen, dass der Molekel kettenartig gebaut ist und infolgedessen mit einer Ladung an einer Stelle und in verhältnismässig grossem Abstand (r) davon mit einem „Reaktionszentrum" versehen ist. Als Beispiel sei erwähnt die von B. Holmberg untersuchte Reaktion, die alkalische Verseifung von

---

[1]) Vgl. doch die Schlussbemerkungen bei Debye und Hückel, loc. cit.

[2]) Siehe z. B.: J. N. Brönsted, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 2898 (1923); J. N. Brönsted und V. K. La Mer, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 555 (1924).

[3]) N. Bjerrum, loc. cit., S. 87.

Acetylglykolsäureion[1]). Man kann nun Gleichung (16) dazu benutzen, aus der Veränderung der Geschwindigkeitskonstante mit der Konzentration r zu berechnen. Bei der Ausführung dieser Berechnung fand ich aber einen entschieden zu grossen Wert, 7 Å. statt etwa 3. Schon dieses deutet darauf hin, dass ein nicht unwesentlicher Faktor in (16) fehlt. Noch deutlicher zeigt sich aber dieses in den stark spezifischen Einflüssen von Kationen, die von Holmberg gefunden sind und deren Existenz auch Brönsted betont[2]), während Anionen, d. h. Ionen mit gleichnamigen Ladungen, wie die (zweifach geladenen) reagierenden Komplexe keine spezifischen Wirkungen zeigen. Solche Wirkungen sind nun prinzipiell nicht in der ursprünglichen Theorie von Debye berücksichtigt, auch nicht, wenn man mit endlichen Radien der reagierenden Ionen rechnet. Die Wirkung der, den betrachteten Komplex umgebenden Ionen erscheint nämlich in Debyes Formeln nur vermöge des ganz unspezifischen Faktors $\varkappa$. Erinnert man sich aber, dass die reagierenden Komplexe eben wegen der elektrostatischen Kräfte sich so zu sagen in einer sehr konzentrierten Lösung[3]) befinden, so versteht man sofort, dass eine Änderung der „Reaktionswahrscheinlichkeit" mit Änderung der gelösten ungleichnamigen Ionen eintreten kann, während eine Änderung der gleichnamigen Ionen keinen messbaren Effekt hervorbringen kann. Es liegt auf der Hand, dass solche Effekte für die Chemie der Ionen sehr wichtig sind. Wir können ja hier wirklich die Wirkung einer einzelnen Ionenart beobachten, während die meisten anderen Beobachtungen direkt eigentlich nur über die Eigenschaften von Ionengemischen etwas aussagen.

Nun gibt es Fälle, wo derselbe Effekt reiner zutage treten muss, nämlich bei Reaktionen zwischen Ionen und neutralen Molekeln. Hier ist, wenn wir von Dipoleffekten der Molekeln vorläufig absehen, von einer Anhäufung der Ionen in der Nähe der neutralen Molekel keine Rede. Dagegen bleibt der spezifische Effekt der mit den reagierenden Ionen gleichnamigen Ionen bestehend, und wir haben also auch hier eine Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten. Von einem genaueren Durchgang des vorliegenden experimentellen Materials[4]) muss

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 456 (1913).

[2]) Loc. cit. **102**, 195.

[3]) Vgl. S. 49. In der Vers. 13, Holmberg loc. cit., berechnet man z. B. eine Konzentration von etwa 5 molar an Ba^{++} in dem Abstand 2 Å. von der Ladung der OH^-, während die mittlere Konzentration an Ba^{++} nur 0·026 molar ist. Dagegen sind die Konzentrationen an negativen Ionen in demselben Abstand von OH^- von 0·052 mol. auf etwa 0·003 gesunken.

[4]) Wichtige Beispiele sind von Brönsted und Bjerrum loc. cit. hervorgezogen.

ich hier absehen. Nur ist zu bemerken, dass die Unsymmetrie bei grossen Salzkonzentrationen zurücktreten muss, bei Vergrösserung der Totalionenkonzentration wird nämlich das Potential φ_1 und damit der „Anhäufungsfaktor"

$$e^{-\frac{\nu_2 \varepsilon}{kT}\varphi_1}$$

in dem Abstand r von dem betrachteten Ion immer kleiner. Andererseits wird er natürlich sehr stark hervortreten, wenn das reagierende Ion und (oder) die zugesetzten Ionen polyvalent sind.

Ob endlich die von verschiedenen Seiten beobachteten Abweichungen von der Gültigkeit der Arrheniusschen Ausdrücke für die Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Temperatur:

$$\log k = -\frac{A}{T} + B$$

auch mittels des hier erwähnten Effektes erklärt werden können, was wegen der Form der Gleichung (13) wahrscheinlich ist, sei auch vorläufig dahingestellt.

Hiermit werde ich diese Überlegungen abschliessen. Wie ersichtlich, ähnelt die angewandte Schlussweise in gewissen Beziehungen mehr Bjerrums als Brönsteds. Insbesondere scheint es mir beinahe selbstverständlich, dass es Konzentrationen (Anzahl von Molekeln pro Volumeinheit) sind, die direkt massgebend für die Geschwindigkeiten sind, dass aber diese Konzentrationen und dadurch auch sekundär die Geschwindigkeiten von intermolekularen Kräften verändert werden können. Messen wir doch direkt die Anzahl der sich umsetzenden Molekeln.

Andererseits unterscheiden sich die in § 2 ff. besprochenen Vorstellungen von denen Bjerrums dadurch, dass wir die Stosszahl direkt in unsere Gleichungen eingehen lassen, während Bjerrum die Konzentration an Stosskomplexen, denen er eine spontane Umwandlungsgeschwindigkeit zuschreibt, einführt, und also ein Bild, das dem in § 1 erwähnten Arrheniusschen mehr ähnlich ist, anwendet.

Die angewandten Vorstellungen über die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion führen, als die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchung, zu dem folgenden Resultat:

Um für die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion zwischen zwei in einer Salzlösung sich befindlichen Ionen Rechenschaft ablegen zu können, müssen wir die in der Debye-Hückelschen Theorie vorausgesehenen Konzentrationsänderungen in der Nähe eines Ions, die von den elektrischen Kräften zwischen den Ionen herrühren, berücksichtigen, und zwar aus zwei Gründen.

Erstens weil sie direkt eine mit ihnen proportionale Änderung in der Stosszahl zwischen den zwei miteinander zu reagierenden Ionen und damit auch in der Reaktionsgeschwindigkeit bewirken.

Zweitens aber auch, weil sie bewirken, dass die zwei miteinander reagierenden Ionen sich in einer „Lösung" befinden, die eine von der mittleren Zusammensetzung der ganzen Lösung sehr verschiedene Zusammensetzung haben kann, wodurch eventuelle spezifische Einflüsse der in der Lösung anwesenden Ionen stark hervortreten können.

Kopenhagen, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bemerkungen über Zwitterionen und innere Salze.

Von

A. Thiel.

(Eingegangen am 18. 8. 24.)

Zu den Äusserungen von O. Blüh über die Existenz des Zwitterions[1]) möchte ich nur in gedrängter Kürze Stellung nehmen und im übrigen auf das ausführliche Material hinweisen, das in allernächster Zeit an anderer Stelle[2]) veröffentlicht werden wird. Es seien daher nur einige Hauptdifferenzpunkte herausgehoben.

1. Die auf Seite 253 mitgeteilte Auffassung vom Umschlage des Helianthins ist allerdings früher einmal die herrschende gewesen. Sie ist aber längst überholt und als unhaltbar erkannt. Es genügt hier wohl der kurze Hinweis darauf, dass die Stammbase des Helianthins, das Dimethylamidoazobenzol (Methylgelb), sich — abgesehen von belanglosen Einzelheiten — ebenso verhält wie Helianthin.

2. Wir haben natürlich nicht gemeint (S. 253), dass ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Form der *DK*-Konzentrationskurve nach Blüh und der Farbe des Zwitterions bestehe, sondern meinten ebenfalls den auch von Blüh angenommenen indirekten Zusammenhang. Wir glaubten, dass unsere im Interesse der Kürze gewählte Formulierung nicht missverstanden werden würde.

3. Ich vermisse in den Bemerkungen von Blüh eine Stellungnahme zu den eingehenden Darlegungen von N. Bjerrum[3]). Man kann ihnen entweder zustimmen, wie ich das tue, oder sie ablehnen, wenn man beweiskräftige Gegengründe hat, darf aber m. E. an dieser wichtigen Arbeit nicht ohne Entscheidung für oder wider vorübergehen,

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 251 (1924).

[2]) Fortschr. d. Chemie, Physik und physik. Chemie **18**, Heft 3 (1924).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 147 (1923).

wenn man über die Frage nach der Existenz von Zwitterionen und inneren Salzen schreibt.

4. Über das Verhältnis von Zwitterion zu innerem Salz und demgemäss über die Frage nach dem Einflusse der Verdünnung auf die Konzentration dieser beiden Stoffe wird, fürchte ich, eine Verständigung nicht zu erzielen sein. Denn gewisse chemische Grundlagen dürfen dabei doch zweifellos nicht verlassen werden, und ein Gebilde von der Formulierung (S. 252)

$$(CH_3)_2\underline{N \cdot R \cdot SO_3}Na$$

ist vom Standpunkte des Chemikers aus eine Unmöglichkeit.

Die von Blüh (S. 252) diskutierte „Hydrolyse" des Helianthinanions[1]) stellt sich bei näherer Betrachtung einfach als Hydratation und Basenspaltung am Amidostickstoff dar. Sie ist also identisch mit der Entwicklung der basischen Funktion des genannten Indikators, die in völlig neutraler Lösung (Stufe 7·00) bei Zimmertemperatur nur zu etwa $10^{-(7{\cdot}00-3{\cdot}40)} = 0{\cdot}00025$ oder $0{\cdot}025\,\%$[2]) in Erscheinung treten kann. Bildet sich dabei aber — wie nach der Blühschen Formulierung — gar noch alkalische Reaktion aus, so müsste die Basenfunktion schon deswegen noch stärker zurücktreten, d. h. man gelangt zu ganz widerspruchsvollen Resultaten.

5. Zwitterionen und innere Salze sind immer „Ladungsisomere": bei ersteren sind die Ladungen frei, bei letzteren durch inneren Valenzausgleich gebunden. Vernachlässigt man dies, so gerät man leicht in unlösbare Widersprüche gegen die Grundlehren der chemischen Statik.

[1]) Man darf in verdünnten Lösungen nicht mit ungespaltenem Natriumsalz und ungespaltener Säure rechnen.

[2]) Halbwertstufe des Helianthins: 3·40. Vgl. auch Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **135**, 5 (1924).

Marburg, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.
August 1924.

Bemerkung zu der Abhandlung von Friedrich Thiersch „Zur Kinetik gekoppelter Reaktionen".

Von

Rudolf Wegscheider.

(Eingegangen am 11. 9. 24.)

Thiersch[1]) behandelt die Kinetik (Integration der Differentialgleichungen der Geschwindigkeiten) der Folgereaktionen, die er mit Unrecht gekoppelte Reaktionen nennt[2]), und sagt, dass das Bildungsgesetz für zwei gekoppelte Reaktionen in der chemischen Literatur Deutschlands noch nicht aufgetreten zu sein scheine. Diese Behauptung kann nicht unwidersprochen bleiben. Ohne auf Vollständigkeit Anspruch zu machen, sei folgendes erwähnt[3]). Thiersch beschränkt sich auf Folgereaktionen erster Ordnung, bei denen keine isomeren Zwischenprodukte auftreten. Die hierfür gültigen Integrale bei zwei Folgereaktionen sind von mir[4]) zusammengestellt und, wie dort angegeben, grösstenteils schon früher von anderen abgeleitet worden[5]). Gleichungen (7) und (8) von Thiersch sind identisch mit den von mir gegebenen Gleichungen (20) und (19). Drei Folgereaktionen sind von Rakowski[6]) behandelt worden; die Gleichung (12) von Thiersch findet sich als Gleichung (41) bei Rakowski. Für eine beliebige Zahl

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 175 (1924).

[2]) Gekoppelte Reaktionen sind ein Sonderfall der Folgereaktionen; vgl. Wi. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 250 (1900).

[3]) Vgl. auch den Artikel von Birstein in Stähler, Handbuch der Arbeitsmethoden der anorganischen Chemie III, S. 1315.

[4]) Monatsh. f. Chemie **36**, 477 (1915).

[5]) Der dort gegebenen Literatur ist hinzuzufügen: Kaufler, Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 502 (1906); Rakowski, Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 329 (1907).

[6]) A. a. O., S. 338.

von Folgereaktionen ist die Rechnung von E. Abel[1]) durchgeführt worden; in der Gleichung (14) von Thiersch findet man den Ausdruck für x_1 in dem Gleichungssystem (3) von Abel wieder.

Auch verwickeltere Fälle, aus denen sich zum Teil die Integrale einfacherer Fälle durch Nullsetzen einzelner Geschwindigkeitskonstanten ergeben, sind öfters behandelt worden; so die zweistufige Reaktion erster Ordnung bei Hinzutreten einer Nebenreaktion von Esson[2]), die zweistufige Reaktion zweiter Ordnung von Wi. Ostwald[3]), die Stufenreaktionen erster Ordnung bei Hinzutreten von Gegenreaktionen von Rakowski[4]), bei Auftreten isomerer Zwischenprodukte von mir[5]).

Als teilweise neu bleibt somit aus der Abhandlung von Thiersch im wesentlichen nur die Erörterung über die Ermittlung der Konstanten übrig, eine Frage, die in anderer Weise schon von Skrabal[6]) behandelt worden ist.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 558 (1906).

[2]) Phil. Trans. London **156**, 216 (1866).

[3]) Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2. Aufl., II, 2, S. 277; vgl. auch Knoblauch, Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 96 (1898). Das Ostwaldsche Lehrbuch hat den Anstoss zur Weiterentwicklung dieses Gebietes gegeben.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 321 (1907).

[5]) Monatsh. f. Chemie **29**, 106 (1908); **36**, 475 (1915).

[6]) Monatsh. f. Chemie **37**, 137 (1916).

Wien, I. Chemisches Laboratorium der Universität.

Über die Anwendung der pyrometrischen Methode zur Untersuchung von Gleichgewichten bei hohen Drucken [1].

Von

N. A. Puschin und J. V. Grebenschtschikow.

(Eingegangen am 19. 8. 24.)

Die Temperaturen und Drucke, welche einem Gleichgewichtszustand zwischen der kristallinischen und flüssigen Phase bei chemisch homogenen Körpern entsprechen, können durch verschiedene Methoden bestimmt werden, wie solche in den Werken von Amagat [2], Barus [3], Tammann [4], Bridgman [5], Kultaschev [6] und anderen eingehend beschrieben wurden. Am häufigsten wurde bisher eine Methode angewendet, welche als manometrische Methode bezeichnet werden könnte: bei gleichbleibender Temperatur wurde der Druck des Systems geändert und auf Grund der Angaben des Manometers wurde derjenige Druck bestimmt, welcher dem Übergange aus einem Aggregatzustande in den anderen entsprach. Es ist aber einleuchtend, wenn sich bei gleichbleibendem Drucke die Temperatur des Systems verändert, so kann die Grenze des Gleichgewichtszustandes ebenso leicht wahrgenommen werden. Der Haltepunkt im Gange des Pyrometers wird hier die Temperatur des Schmelzpunktes oder der Kristallisation der Sub-

[1] Diese Untersuchung wurde in den Jahren 1911—1914 durchgeführt. Der Anfang erschien im Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **44**, 112 (1912). Infolge der ungünstigen Verhältnisse der letzten Jahre kann die Arbeit erst jetzt im ganzen veröffentlicht werden.

[2] Compt. rend. **105**, 165 (1887).

[3] Bull. Geol. Surv. **96** (1892).

[4] Kristallisieren und Schmelzen (1903).

[5] Phys. Review, III, 126 (1914).

[6] Annalen der Dorpater naturwissenschaftl. Ges. XXII (1915).

stanz bei gleichbleibendem Drucke anzeigen. Diese Methode könnte man die pyrometrische nennen. Sie ist sehr gut ausgearbeitet und wird mit grossem Erfolg angewendet bei Untersuchungen unter atmosphärischem Drucke. Aber schon Tammann[1]), Johnston und Adams[2]) und Bridgman[3]) wendeten sie auch bei hohen Drucken an.

Im folgenden werden wir die Methode in derjenigen Gestalt beschreiben, in der sie in unserem Laboratorium durchgeführt wurde.

Die Versuchsanordnung.

Die Bombe, die zur Erzeugung hoher Drucke diente, wurde von der Firma Schäffer und Budenberg erbaut und gleicht vollständig der von Tammann benutzten[4]). Sie befand sich während der Versuche in einem Thermostaten, dessen Volumen etwa 70 Liter betrug und der mit Paraffinöl gefüllt war. Zur bequemeren Handhabung der Bombe während des Hebens und Senkens in den Thermostaten befand sich neben dem Thermostaten ein gusseisernes Gestell mit einem Flaschenzug, auf dem die Bombe aufgehängt war. Das Bad wurde elektrisch geheizt. Der Strom ging durch eine Spirale aus Nickelin, welche längs der ganzen inneren Fläche des Bades lief. Ein im Stromkreis geschlossener Rheostat und Ampermeter erlaubten die Temperatur zu regulieren und sie auf beliebigem Niveau mit einer Genauigkeit von 0·02° durch viele Stunden konstant zu erhalten.

Konzentrisch mit der Heizungseinrichtung ging auch eine Kühlvorrichtung, mit deren Hilfe das ganze System schnell gekühlt werden konnte. Auf diese Weise erforderte der Übergang von der Zimmertemperatur zu einer Temperatur von 120—130° oder umgekehrt nicht mehr als $^1/_2$ Stunde. Da das Öl bei hohen Temperaturen Dämpfe entwickelte, befand sich der ganze Thermostat in einem besonderen Kasten mit Glasfenstern und einem Ableitungsrohr in seinem oberen Teile.

Zur Bestimmung der Abkühlungskurve des Stoffes, der sich in der Bombe befand, wurde in das Glasgefäss, das die Substanz enthielt, ein Thermoelement eingeführt. Das Thermoelement wurde in der Bombe mit Hilfe eines Pfropfens aus Isolierungsmaterial befestigt (Fig. 1). Zu diesem Zwecke wurde im oberen stählernen Verschlusse *b* der

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 818, (1903). Zeitschr. f. anorg. Chemie **40**, 54 (1904).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **72**, 11 (1911).

[3]) Phys. Review, III, 126 (1914).

[4]) Tammann, loc. cit. S. 195.

Bombe ein Längskanal ausgebohrt, dessen Durchmesser 8 mm betrug, und sein unterer Teil konisch erweitert. Dem konischen Teile wurde ein Pfropfen *a* aus Elfenbein vollkommen angepasst. Um die ziemlich gefährlichen Schüsse, die sich während der ersten Versuche ereigneten, zu vermeiden, wurde am oberen Rande der konischen Vertiefung ein Rand angebracht und ausserdem zwischen dem Elfenbeinpfropfen und dem Rande eine Stahlplatte *c* eingefügt, welche zwei Öffnungen mit einem Durchmesser von 2·3 mm hatte und durch die die Drähte des Thermoelementes geleitet wurden. Als Thermoelement diente eine Kombination Eisen-Nickelin, welche eine relativ grosse elektromotorische Kraft hat. Die Drähte aus Eisen und Nickelin wurden ziemlich dick gewählt (Durchmesser 1·6 mm), weil dünnere Drähte bei grossen Drucken infolge der Deformation des Isolationspfropfens zerrissen wurden. Oberhalb des Pfropfens waren beide Drähte von den metallischen Wänden des Kanals sorgfältig isoliert. Innerhalb der Bombe hingen sie etwa 2 cm frei. Auf diese dickeren Drähte wurden bei jedem Versuche die dünneren Drähte *e* des Thermoelementes aufgelötet.

Bei der Untersuchung von Metallen waren die Enden des Thermoelementes durch eine

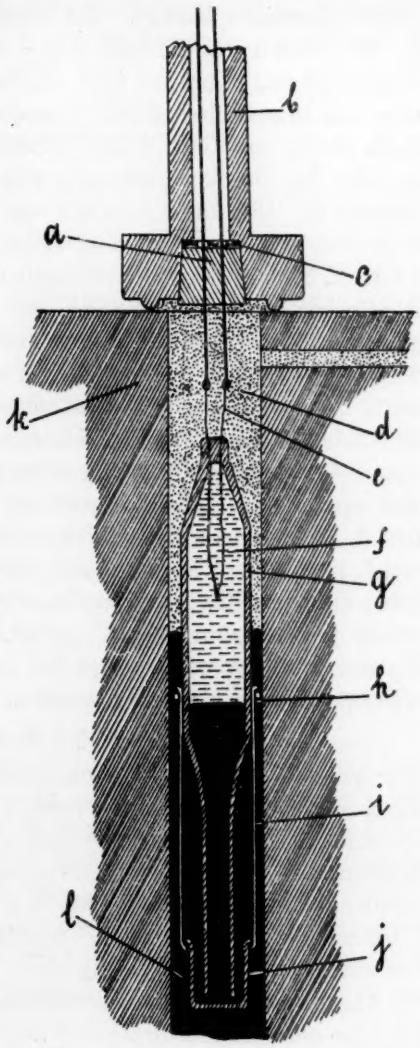


Fig. 1.

Das Innere der Bombe.

a = Elfenbeinpfropfen. *b* = Stählerner Verschluss. *c* = Stahlplatte. *d* = Ricinusöl. *e* = Thermoelement. *f* = Die zu untersuchende Substanz. *g* = Glasrohr. *h* = Gummiring. *i* = Faden. *j* = Kleines Glasgefäss. *k* = Wandung der Bombe. *l* = Quecksilber.

dünne Glasröhre isoliert. Bei organischen Stoffen wurde dieses Ende in den Boden des Glasgefässes *g* eingeschmolzen, wie es auf Fig. 1 dargestellt ist. Dort ist auch ersichtlich, auf welche Weise die Salze oder die organischen Stoffe *f* in die Bombe eingeführt wurden, sowie auch deren Isolation mittels Quecksilber *l* von der Flüssigkeit, durch welche der Druck übertragen wurde (gewöhnlich Rizinus- oder Paraffinöl *d*). Die kalte Lötstelle des Thermoelementes befand sich im Eise und war durch Zuleitungsdrähte mit einem Registrierpyrometer nach N. S. Kurnakov[1]) verbunden. Auf diese Weise wurden alle Abkühlungskurven automatisch auf das photographische Papier aufgetragen. Zur Kontrolle und auch zum Zwecke, den Prozess in der Bombe jeden Augenblick verfolgen zu können, wurden gleichzeitig die Angaben des Galvanometers mit einem Fernrohr registriert. In beiden Fällen war die Übereinstimmung eine vollständige. Die Empfindlichkeit des Galvanometers wurde gewöhnlich so gewählt, dass ein Skalenteil einem Temperaturintervall von 0·15—0·3° entsprach. Bei der Ablesung mit dem Fernrohr konnten Zehntel des Skalenteiles wohl abgeschätzt werden, was eine Genauigkeit von 0·03—0·05° ergab. Ein sorgfältig geeichtes Thermometer, das sich im Öl des Thermostaten befand, war in $^1/_{10}$° geteilt. Mit dem Fernrohr wurden Hundertstel Grade gemessen und bei jeder Bestimmung wurden alle notwendigen Korrekturen angewendet.

Das Manometer hatte eine Teilung bis 10000 kg. Ein Teilstrich war gleich 50 kg und mit dem Auge wurden leicht Werte von 3—5 kg abgelesen. Das Manometer konnte nicht mit der Druckwage geeicht werden. Wir mussten uns deswegen auf die von der Firma durchgeführte Eichung verlassen. Wie man aus den angeführten Resultaten ersehen kann, stimmen jedoch die Werte, die wir für Diphenylamin, Urethan und andere Stoffe erhielten, mit den Resultaten anderer Forscher (Tammann, Bridgman, Block u. a.) so gut überein, dass die Angaben unseres Manometers mit den tatsächlichen Werten zweifellos sehr gut übereinstimmten. Wenn wir zum Beispiel die Derivation $\frac{dp}{dt}$ von Diphenylamin anwenden, so können die Angaben unseres Manometers mit denjenigen der Apparate, die Bridgman zur Druckmessung benutzte, verglichen werden. Die Rechnung ergibt:

---

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 841 (1904); Zeitschr. f. anorg. Chemie **42**, 184 (1904).

Beim Drucke von kg/qcm	Eine Differenz der Angaben beider Apparate	
	in kg/qcm	%
500	4	0,8
1 000	12	1,2
1 500	9	0,7
2 000	27	1,3

Auf diese Weise betrug die Differenz in den Angaben beider Apparate durchschnittlich 1% vom gemessenen Werte.

Der Arbeitsgang.

Als der Apparat hergestellt war, wurde der Thermostat mit dem Paraffinöl auf eine Temperatur erhitzt, die höher war als der Schmelzpunkt der untersuchten Substanz. Als die Substanz geschmolzen war, was nach den Angaben des Galvanometers zu sehen war, wurde der Thermostat auf eine Temperatur abgekühlt, die etwa 10° niedriger war als die erwartete Kristallisationstemperatur. Gleichzeitig wurde eine doppelte Registration zur Bestimmung der Abkühlungskurve durchgeführt. Dabei musste eine besondere Sorgfalt darauf gerichtet werden, dass der Druck während der ganzen Registration konstant bleibe, wie es das Prinzip der pyrometrischen Methode erfordert.

Die Abkühlung des Bombeninhaltes und die Kristallisation der Untersuchungssubstanz führen aber zu einer Verminderung des Volumens des Systems und zu einer Verminderung des Druckes, oft um viele Hunderte von Kilogramm. Diese Schwierigkeit wurde so behoben, dass der Beobachter während der Registration immer beim Druckregulator stand, mit dessen Hilfe er den Druck ununterbrochen auf der nötigen Höhe hielt. Wie die Abbildung der photographisch registrierten Abkühlungskurven für Diphenylamin (Fig. 2) zeigt, wurde die Aufgabe auf diese Weise vollkommen gelöst.

Noch eine Schwierigkeit bei der pyrometrischen Methode musste behoben werden. Es ist bekannt, dass die meisten Stoffe beim Übergang aus dem flüssigen in den festen Zustand, in grösserem oder geringerem Masse die Erscheinung der Unterkühlung zeigen. Wenn die Kristallisationstemperutur mit einer Genauigkeit von 0·1° bestimmt werden soll, wird diese Eigenschaft besonders unangenehm. Deswegen wird beim Arbeiten unter atmosphärischem Druck immer die Impfung mit einem Kristalle und das Mischen angewendet. In der Bombe bei

einem Druck von mehreren Tausend Atmosphären erfordern beide Operationen ziemlich komplizierte Einrichtungen. Wir benutzten deswegen folgende Arbeitsweise.

Als die Substanz 1° oder 2° unter der erwarteten Kristallisationstemperatur abgekühlt war, wurde der Druck rasch um 300—500 kg

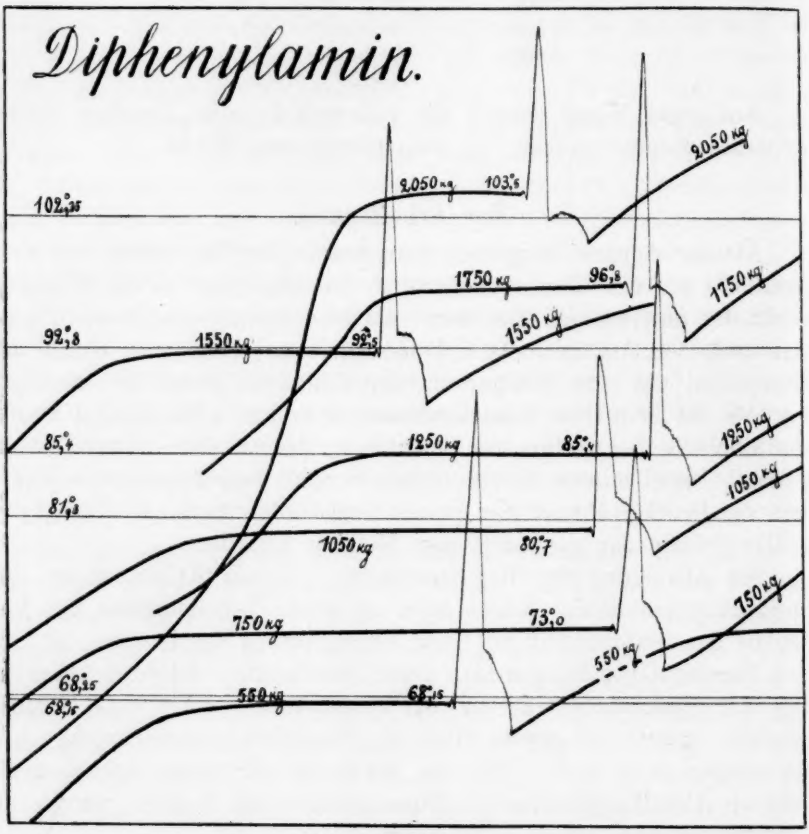


Fig. 2.
Abkühlungskurven des Diphenylamins bei verschiedenen Drucken.

erhöht und eine Kristallisation bei einer Temperatur hervorgerufen, die höher als die wirkliche Kristallisationstemperatnr war. Nachdem sich die ersten Kristalle ausgeschieden hatten, worüber aus den Angaben des Galvanometers geschlossen werden konnte, welches dabei eine schnelle Ablenkung zeigte, wurde der Druck schnell wieder auf den ursprünglichen Wert vermindert. Weiter verlief die Kristallisation

bei vollkommener Korrespondenz zwischen Temperatur und Druck. Für diese ganze Operation war ungefähr eine Minute notwendig. Auf der Abbildung (Fig. 2) können die Spuren der durchgeführten Manipulationen klar ersehen werden. Jede Abkühlungskurve besteht aus sechs Teilen. Die Bedeutung des ersten, fünften und sechsten Teiles (von rechts nach links gelesen) ist ohne weiteres klar. Der zweite aufsteigende Teil entspricht der Erwärmung infolge der Druckerhöhung vor der Kristallisation, der dritte aufsteigende Teil einer starken Wärmeausscheidung bei der Kristallisation, der vierte absteigende Teil einer Temperaturerniedrigung bei der Druckverminderung. Diese Methode ergab sehr gute untereinander übereinstimmende Resultate.

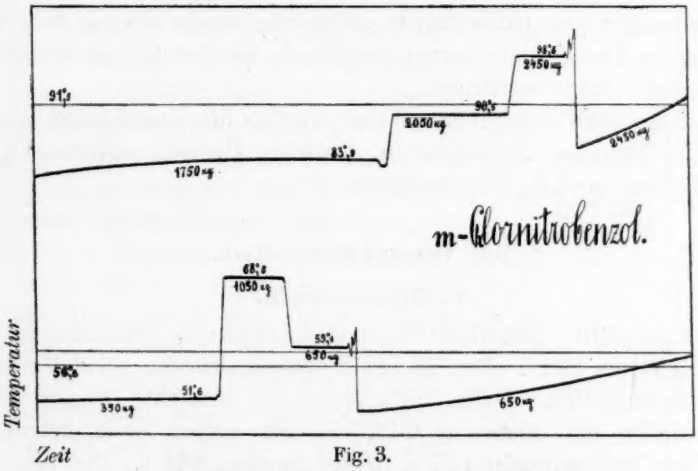


Fig. 3.
Abkühlungskurven des *m*-Chlornitrobenzols.

Wenn die Kristallisation begonnen hat, kann man durch Verminderung oder Vergrösserung des Druckes (und dazu sind nur einige Sekunden nötig) in einem Versuche die Kristallisationstemperatur der Substanz bei verschiedenen Drucken bestimmen. Wenn die Substanz ganz rein ist, werden dabei sehr genaue Resultate erzielt. Auf Fig. 3 ist diese Arbeitsmethode auf die Abkühlungskurve von *m*-Chlornitrobenzol angewendet. Bei einem Drucke von 2450 kg war die Kristallisationstemperatur der Substanz gleich 98·3°. Nach $1^1/_2$ Minuten wurde der Druck auf 2050 kg erniedrigt und nach weiteren 3 Minuten auf 1750 kg, während sich die Kristallisationstemperatur zuerst auf 90·5° und dann auf 83·9° erniedrigte. Auf der anderen Kurve ist bei $p = 650$ kg, $t = 59{\cdot}1°$. Als nach $1^1/_2$ Minuten p auf 1050 kg ver-

grössert wurde, erhöhte sich t auf 68·5°. Nach weiteren $1^1/_2$ Minuten wurde der Druck auf 350 kg erniedrigt. Dabei fiel t bis auf 51·6°. Auf diese Weise wurde in zwei Versuchen die ganze Kurve p, t für m-Chlornitrobenzol bestimmt.

Es muss noch hinzugefügt werden, dass zur genaueren Berechnung der erhaltenen Photogramme auf das photographische Papier immer einige konstante Temperaturen möglichst nahe der Kristallisationstemperatur der Substanz aufgetragen werden mussten (auf Fig. 2 die Konstanten 102·35°, 85·4° u. a.). Zu diesem Zwecke wurde im Thermostaten die notwendige Temperatur hergestellt, und nachdem der Bombeninhalt die gleiche Temperatur angenommen hatte, was aus den Angaben des Galvanometers ersehen werden konnte, und wozu ungefähr eine halbe Stunde nötig war, wurde die mit dem Thermometer im Thermostaten genau bestimmte Temperatur auf dem photographischen Papier registriert.

Auf die oben angegebene Weise wurden die Koordinaten p, t für Benzol, p-Toluidin, Diphenylamin, Urethan, Phenol, p-Nitranizol und Trimethylkarbinol-bihydrat bestimmt.

Die Versuchsergebnisse.

1. Diphenylamin.

Das sorgfältig gereinigte Präparat kristallisierte vollkommen zwischen 53·3° bis 53·2°. Der Kontrolle wegen wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt. Dabei differierten die Resultate beider Serien untereinauder um höchstens 0·1°. In der ersten Serie betrug die Menge des Diphenylamin 7·27 g, in der zweiten 6·68 g. Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 1 angeführt und in Fig. 4 graphisch dargestellt. Auf Fig. 2 sind die Abkühlungskurven der zweiten Serie nach der photographischen Aufnahme abgebildet.

Tabelle 1.

P kg/qcm	$t°$
1	53·3
550	68·1
750	73·0
1050	80·7
1250	85·4
1550	92·5
1750	96·8
2050	103·5

Tabelle 2.

Graphisch interpoliert.

P kg/qcm	$t°$					dt/dp
	Puschin und Grebensch.	Bridgman	Δt	Tammann	Δt	Puschin und Grebensch.
1	53·3	54·0	−0·6	53·4	−0·1	0·0277
500	66·7	66·6	+0·1	65·2	+1·5	0·0261
1000	79·4	79·1	+0·3	77·1	+2·3	0·0246
1500	91·3	91·1	+0·2	88·4	+2·9	0·0230
2000	102·4	103·0	−0·6	98·4	+4·0	0·0215

In Tabelle 2 sind die graphisch interpolierten Werte für verschiedene Drucke mit den Resultaten, die von Tammann[1]) und Bridgman[2]) erhalten wurden, verglichen. Unsere Temperaturen zeigten sich etwas höher als diejenigen von Tammann (wie Tammann selbst angibt, enthielt sein Präparat eine gewisse Menge Beimischungen). Bridgmans Resultate sind den unseren sehr nahe. Die Differenz beträgt nur einige Zehntel Grad. Nach den Bestimmungen von Mack[3]) schmilzt das Diphenylamin unter dem Druck von 670 kg/qcm bei 70·5°. Die Interpolation unserer Kurve ergibt für 670 kg/qcm die Zahl 71·1°, welche sich von dem von Mack erhaltenen Werte um 0·6° unterscheidet. Der Verlauf der Abkühlungskurven, Fig. 2, zeigt klar, dass das Intervall, welches der Periode der Kristallisation des Diphenylamins entspricht, wirklich eine horizontale Linie ist. Das deutet einerseits darauf hin, dass die Substanz rein war, und andererseits darauf, dass es mit der Handregulation wirklich möglich war, den Druck auf einem vollkommen konstanten Niveau zu halten. Im Intervalle zwischen 1 und 2000 kg/qcm kann

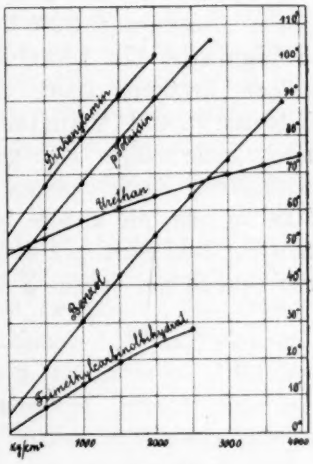


Fig. 4.

Koordinaten p, t von Diphenylamin, p-Toluidin, Urethan, Benzol und Trimethylkarbinolbihydrat.

[1]) Kristallisieren und Schmelzen, S. 236 (1903).
[2]) Physical Review **3**, 170 (1914).
[3]) Compt. rend. **127**, 361 (1898).

die Beziehung zwischen Temperatur und Druck für Diphenylamin sehr gut durch die Gleichung ausgedrückt werden:

$$t = 53{\cdot}2^\circ + 0{\cdot}02789\, p - 0{\cdot}00000165\, p^2,$$

wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

P kg/qcm	t° interpoliert aus den Versuchsdaten	t° berechnet aus der Gleichung	Differenz
500	66·7	66·7	0·0
1000	79·4	79·4	0·0
1500	91·3	91·3	0·0
2000	102·4	102·4	0·0

2. Urethan.

Die Koordinaten p, t für Urethan bestimmte Tammann[1] bis zu einem Drucke von 2905 kg/qcm, Kultaschev[2] bis 2745 kg/qcm und Bridgman[3] bis 12000 kg/qcm. Als Kristallisationstemperatur des reinen Urethans unter Atmosphärendruck gibt Bridgman 47·90°, Tammann 48·14°, Kultaschev 48·2° an. Unser Präparat kristallisierte nach mehrmaliger Reinigung bei 48·3°. Mit Urethan wurden zwei Serien von Bestimmungen durchgeführt: Die eine im Jahre 1911[4] bis 3050 kg/qcm, die andere im Jahre 1914 bis 3550 kg/qcm. Die Resultate der Bestimmungen in beiden Serien stimmen vollkommen überein. Sie sind in der Tabelle 3 angeführt und in Fig. 4 graphisch dargestellt.

Tabelle 3.

P kg/qcm	t°
1	48·3
450	52·5
750	55·2
1050	57·9
1250	59·7
1550	61·5
1750	62·8
2050	64·8
2550	66·4
3050	69·35
3550	72·1

[1] Kristallisieren und Schmelzen, S. 239 (1903).

[2] Loc. cit. S. 46.

[3] Proc. Amer. Acad. **51**, 118 (1915).

[4] N. Puschin und J. Grebenschtschikow, Journ. d. russ.-chem. Ges. **44**, 112 (1912).

Tabelle 4.
Graphisch interpoliert.

P kg/qcm	$t°$			dt/dp
	Puschin und Grebensch.	Bridgman	Δt	Puschin und Grebensch.
1	48·3	47·9	+ 0·4	0·0103
500	52·9	53·0	− 0·1	0·0092
1000	57·5	57·3	+ 0·2	0·0082
1500	61·1	61·0	+ 0·1	0·0070
2000	64·5	64·2	+ 0·3	0·0051
2500	66·2	67·3	− 1·2	0·0046
3000	69·2	70·6	− 1·5	0·0056
3500	71·8	73·4	− 1·6	0·0055
4000	74·6 (extrapol.)	75·8	− 1·2	

In Tabelle 4 sind die Zahlen, die durch Interpolation für verschiedene Drucke erhalten wurden, angeführt. Von den Zahlenergebnissen Tammanns und Kultaschews unterscheiden sich unsere Zahlen um weniger als 0·5°. Ebensowenig unterscheiden sich unsere Zahlen von den Ergebnissen Bridgmans in den Grenzen 1 bis 2000 kg/qcm. In den Grenzen 2000 bis 4000 kg/qcm ist der Unterschied etwas grösser und bewegt sich zwischen 1·2° bis 1·6°.

Nach den Untersuchungen Bridgmans existiert Urethan bei hohen Drucken in drei Modifikationen. Der Tripelpunkt: Flüssigkeit—Urethan I — Urethan II liegt bei $p = 2350$ kg/qcm und 66·2°, der Tripelpunkt: Flüssigkeit—Urethan II — Urethan III bei $p = 4230$ kg/qcm und 76·8°. Zur Zeit, als wir diese Untersuchungen durchführten (1911 bis 1914), war die Arbeit von Bridgman noch nicht bekannt. Da bei Drucken, die höher waren als 2550 kg/qcm unsere Abkühlungskurven nicht unterhalb von 60° registriert wurden, konnten sie die Existenz der Modifikationen II und III nicht zeigen.

Was die Kristallisationswärme des Urethans bei verschiedenen Drucken anbelangt, so wurde sie von Tammann und Bridgman, die experimentell die Änderung des Volumens bei dem Übergang aus einem Aggregatzustande in den anderen bestimmten, für verschiedene Drucke aus der thermodynamischen Formel

$$q = T \cdot \Delta v \cdot \frac{dp}{dt}$$

berechnet. Dabei kam Tammann zu dem Schlusse, dass in den Grenzen 1 bis 1500 kg/qcm die Kristallisationswärme des Urethans sich

nicht merklich ändert. Bridgman folgerte dagegen, dass sie sich im Intervalle 1 bis 3000 kg/qcm bei steigendem Drucke allmählich verringert. Die Kristallisationswärme bei hohen Drucken unmittelbar experimentell zu bestimmen ist sehr schwer. Aber wenn auch nicht ihre absolute Grösse, so können doch ihre relativen Veränderungen nach den Abkühlungskurven beurteilt werden. Die bei der Kristallisation unter genau gleichen Bedingungen der Abkühlung ausgeschiedene Wärmemenge kann bei ein und derselben Substanz bei verschiedenen Drucken proportional der Kristallisationsdauer angenommen werden. Diese wird aber durch die Länge des Abschnittes der Abkühlungskurve gemessen, der der Periode der Kristallisation entspricht. Demnach kann aus der Länge dieses Abschnittes mit genügender Annäherung die Kristallisationswärme beurteilt werden.

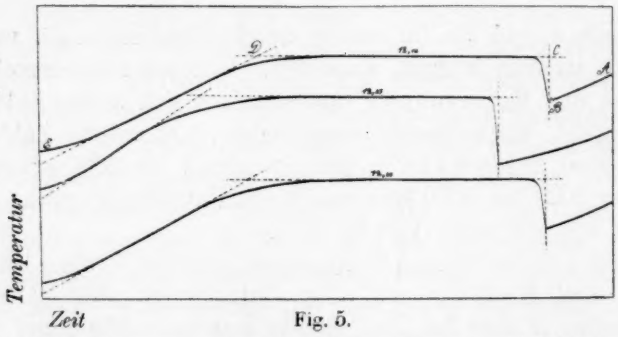


Fig. 5.

Abkühlungskurven des Urethans bei dem Drucke von 3050 kg/qcm².

Um die Änderung der Kristallisationswärme des Urethans bei verschiedenen Drucken zu bestimmen, wurde eine spezielle Untersuchung ausgeführt. Die Methodik dieser Untersuchung wird an einer anderen Stelle angegeben werden. Die Abkühlung des Urethans (7·74 g) der sich in der Bombe befand, wurde unter vollkommen identischen Verhältnissen durchgeführt, so dass die Dauer der Kristallisationsperiode bei verschiedenen Drucken untereinander verglichen werden konnte. Die Versuche wurden bei Drucken $p = 25$, 1050, 1750 und 3050 kg/qcm durchgeführt und zwar je drei Kurven für jeden Druck. Auf Fig. 5 sind als Beispiel die Photogramme der Kurven abgebildet, die bei dem Druck von 3050 kg/qcm erhalten wurden. AB ist die Abkühlungsperiode des flüssigen Urethans, CD die Kristallisationsperiode, DE die Abkühlungsperiode der kristallisierten Substanz. Als Kristallisationsperiode wurde die Länge der horizontalen Linie CD angenommen

(BC ist eine Vertikale, die durch den Punkt B des Kristallisationsbeginnes gezogen ist, ED ist eine Tangente). Die Kristallisationsdauer in Minuten, die auf diese Weise bei verschiedenen Drucken berechnet wurde, ist in der folgenden Tabelle 5 angeführt.

Tabelle 5.

P kg/qcm	Dauer der Kristallisation in Minuten	Durchschnittlich	Kristallisationswärme	
			nach den Versuchen von Puschin und Grebensch.	nach den Rechnungen von Bridgman
25	16·9 17·2 17·1	17·1	40·7	40·7
1050	16·8 16·7 16·8	16·8	40·0	36·3
1750	15·4 15·5 15·2	15·4	36·7	36·6
3050	12·12 12·35 12·35	12·3	29·3	31·8

Aus obiger Tabelle ist ersichtlich: erstens, dass die einzelnen Bestimmungen für den gleichen Druck Werte ergeben, die untereinander übereinstimmen, und zweitens, dass bei einer Vergrösserung des Druckes von 1 bis 3050 kg/qcm die Dauer und infolgedessen auch die Wärme der Kristallisation, die der Dauer proportional ist, wirklich abnimmt. Die letztere ist unter atmosphärischem Drucke gleich 40·8 cal./g[1]). Da sich mit der Druckänderung die Kristallisationswärme des Urethans sehr langsam ändert, so kann man ohne grossen Fehler denselben Wert (40·8 cal.) auch für $p = 25$ kg/qcm annehmen. Daraus können für die Drucke 1050, 1750 und 3050 kg/qcm die Werte 40·0, 36·7 und 29·3 cal./g berechnet werden. Bridgman berechnete theoretisch die Kristallisationswärme des Urethans und drückte sie in kg·m/g aus. In der Tabelle 5 sind die durch Interpolation seiner Angaben und Umrechnung in g/cal. erhaltenen Werte angeführt. Bei Drucken von 1750 kg/qcm und 3050 kg/qcm sind die von Bridgman berechneten

[1]) Eykmann, Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 518 (1889).

Werte für die Kristallisationswärme des Urethans und die von uns experimentell erhaltenen einander ziemlich nahe.

Der Grösse der Derivation dt/dp (= 0·0092) nach, gehört Urethan I zu derselben Gruppe wie Wasser und Ameisensäure, d. i. zu der Gruppe der assoziierten Stoffe.

3. Para-Toluidin.

Als die Kristallisationstemperatur des Paratoluidins wird von Tammann der Wert 43·3° und von Bridgman der Wert 43·6° angegeben. Unser Präparat kristallisierte nach sorgfältiger Reinigung bei 43·6°. Zur Untersuchung wurden 7·31 g der Substanz verwendet. Die Resultate der Bestimmungen sind in Tabelle 6 angeführt und auf Fig. 4 graphisch dargestellt.

Tabelle 6.

P kg/qcm	$t°$
1	43·6
750	61·6
1250	73·8
1750	84·9
2250	95·7
2750	105·9

Tabelle 7.
Interpoliert.

P kg/qcm	$t°$		Δt	dt/dp
	Puschin und Grebensch.	Tammann		Puschin und Grebensch.
1	43·6	43·3	+0·3	0·0262
500	55·6	55·8	−0·2	0·0242
1000	67·8	67·7	+0·1	0·0237
1500	79·3	79·3	0·0	0·0226
2000	90·4	89·4	+1·0	0·0216
2500	100·9	98·8	+2·1	0·0206
3000	111·0	108·4	+2·6	

Wie aus der Tabelle 7 ersichtlich ist, stimmen im Intervall 1 bis 1500 kg/qcm unsere Temperaturen sehr gut mit denjenigen Tammanns überein. Zwischen 1500 bis 3000 kg/qcm sind sie grösser. Von den Temperaturen anderer Forscher unterscheiden sie sich gewöhnlich um nicht mehr als 1°. So gibt Bridgman für $p = 3000$ kg/qcm den Wert $t = 112{\cdot}0°$ an, also um 1° mehr als wir, was einem Druckunterschiede von 44 kg oder 1·4 % des gefundenen Wertes entspricht.

4. Benzol.

Die Koordinaten p, t für Benzol wurden schon mehrere Male bestimmt. Dabei ging Hulett[1]) bis auf 300 Atmosphären, Tammann bis 3270 kg/qcm und Bridgman bis 12260 kg/qcm. Dem letzteren gelang es in den Grenzen 99° bis 201·6° und 11840 bis 12260 kg/qcm die Existenz einer zweiten Modifikation des Benzols zu beweisen. Die Kristallisationstemperatur des gut gereinigten Benzols wurde von Richards[2]) mit 5·496° bestimmt. Unser Präparat kristallisierte nach der Reinigung bei 5·45°. Die Resultate, die wir erhielten, sind in Tabelle 8 angeführt und in Fig. 4 graphisch dargestellt.

Tabelle 8.

P kg/qcm	$t°$
1	5·45
650	21·5
1050	31·7
1550	43·8
2100	56·0
2650	66·7
3250	78·5
3650	86·4
3750	88·3

Tabelle 9. Graphisch interpoliert.

P kg/qcm	$t°$			dt/dp
	Puschin und Grebensch.	Tammann	Bridgman	Puschin und Grebensch.
1	5·45	5·43	5·43	0·0285
500	17·8			
1000	30·2	31·6	32·5	0·0248
1500	42·6			
2000	53·7	54·0	56·5	0·0212
2500	63·8			
3000	73·6	72·7	77·7	0·0196
3500	83·4	80·7	87·2	
4000	93·2		96·6	

Wie aus der Tabelle 9 ersichtlich ist, sind unsere Kristallisationstemperaturen des Benzols bei niederen Drucken etwas niedriger und bei höheren etwas höher, als die Resultate Tammanns, aber sie bleiben immerhin niedriger, als die Zahlen Bridgmans: bei 4000 kg/qcm beträgt die Differenz 3·4°.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 663 (1899).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 2019 (1919).

5. Phenol.

Die Koordinaten p, t des Phenols wurden mit der manometrischen Methode zuerst von Tammann[1]) und dann von Bridgman[2]) bestimmt. Der erstere ging bis zu einem Drucke von 2748 kg/qcm, der zweite bis 12000 kg/qcm. Beide stellten die Existenz von zwei Phenolmodifikationen (Phenol I und II) fest.

Zu unserer Untersuchung wurden 9·85 g des sorgfältig gereinigten Präparates genommen, dessen Kristallisationstemperatur 40·8° betrug. Tammann gibt den Wert 40·6°, Hulett 40·75°, Bridgman 40·8° an. Die Resultate sind in der Tabelle 10 angeführt und in der Fig. 6 graphisch dargestellt.

Tabelle 10.

P kg/qcm	$t°$	
	Phenol I	Phenol II
1	40·8	
750	50·1	
1000	52·4	
1250		45·2
1300	55·9	
1500	58·1	50·6
1625	59·1	
1750	60·4	55·7
1900		58·8
2000	62·7	60·9
2100	63·6	62·9
2150	63·9	
2200	64·4	
2250	64·7	
2300		66·3
2500		70·1
3050		80·4
3550		88·1

Tabelle 11. Graphisch interpoliert.

P kg/qcm	Phenol I		Phenol II	
	t_1	dt/dp	t_2	dt/dp
1	40·8	0·0129		
500	47·1	0·0120		
1000	52·8	0·0110		
1500	58·1	0·0099	50·6	0·0210
2000	62·7	0·0086	60·9	0·0195
2500			70·1	0·0186
3000			79·5	0·0173
3500			87·4	

[1]) Kristallisieren und Schmelzen, 308 (1903); Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 75 (1910).
[2]) Proc. Amer. Acad. **51**, 112 (1915).

Wie aus der Tabelle 11 und aus dem Diagramme 6 ersehen werden kann, gibt Phenol zwei kristallinische Modifikationen. In den Grenzen 1 bis 2200 kg/qcm ist die Modifikation I stabil, oberhalb 2200 kg/qcm

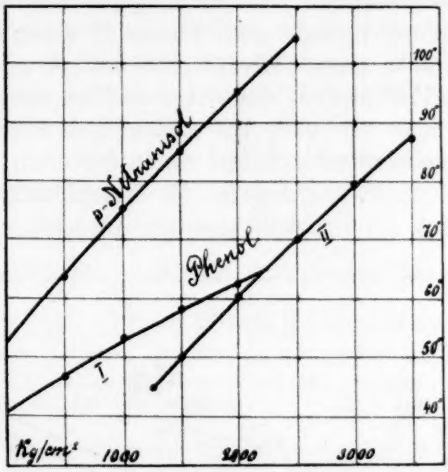


Fig. 6.
Koordinaten p, t des Phenols und p-Nitranisols.

die Modifikation II. Der Tripelpunkt entspricht den Koordinaten $p = 2200$ kg/qcm und $t = 64{\cdot}4°$. Vergleichshalber geben wir auch die Koordinaten des Tripelpunktes nach Tammann und Bridgman.

P kg/qcm	$t°$	
2200	64·4	Puschin und Grebensch.
2196	62·8	Tammann
2085	64·0	Bridgman

Der Übergang der Modifikation II in die Modifikation I ist immer mit einer raschen Volumenvergrösserung verbunden. Die Koordinaten der Übergangskurve Phenol I — Phenol II wurden nicht bestimmt. Wegen der Eigenschaft des Phenol II, starke Unterkühlung zu zeigen, gelang es uns, in einem ziemlich grossen Intervalle die Kurve Flüssigkeit—Phenol II in ihrem metastabilen Teile (d. i. im Intervalle 2200 bis 1250 kg/qcm) zu bestimmen. In der Fig. 7 sind zwei Abkühlungskurven angegeben, um die Arbeitsweise zu erläutern.

Die Kurve Nr. 8. Der Versuch wurde bei dem Drucke von 2300 kg/qcm begonnen. Bei 66·3° begann die Modifikation II zu kristallisieren. Eine Minute nach dem Beginn der Kristallisation wurde der Druck auf 2100 kg/qcm erniedrigt, die Kristallisationstemperatur fiel auf 62·9°. Jetzt befindet sich Phenol II schon im unterkühlten Zustande. Eine nach einer halben Minute bewerkstelligte Erniedrigung des Druckes auf 1750 kg/qcm erniedrigt die Temperatur bis auf 55·7°. Als nach $^3/_4$ Minuten der Druck auf 1250 kg/qcm erniedrigt wurde, fiel die Kristallisationstemperatur zuerst unter 50°, hob sich dann rasch von selbst auf 55·9°. Es begann die Kristallisation des Phenol I. Dabei erhöhte sich der Druck infolge der Ausdehnung, die den Über-

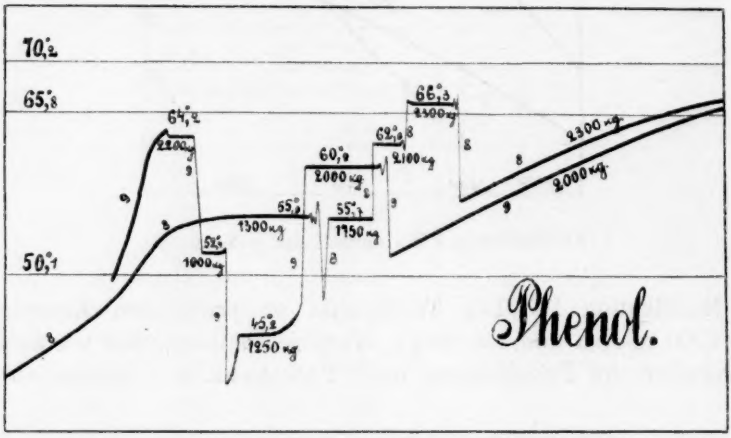


Fig. 7.
Abkühlungskurven des Phenols.

gang des vorher kristallisierten Phenols II in Phenol I begleitet, von selbst momentan auf 1300 kg/qcm. Nach $2^1/_2$ Minuten war die Kristallisation beendet.

Die Kurve Nr. 9. Bei $p = 2000$ kg/qcm und $t = 60{\cdot}9°$ begann die Kristallisation von Phenol II in unterkühltem Zustande. Eine Erniedrigung von p auf 1250 ergab $t = 45{\cdot}2°$. Bei einer weiteren Erniedrigung von p bis auf 950 kg/qcm fiel die Kristallisationstemperatur zuerst, erhob sich dann aber rasch auf 52·4° wegen des Überganges von Phenol II in die Modifikation I. Dabei stieg der Druck von selbst auf 1000 kg/qcm. Weiter ging die Kristallisation von Phenol I. Eine Erhöhung des Druckes auf 2200 kg/qcm erhöhte die Kristallisationstemperatur auf 64·2°.

Eine Vergleichung unserer Koordinaten p, t mit den Resultaten von Tammann und Bridgman zeigt, dass sich unsere Kristallisationstemperaturen für Phenol I von denjenigen der beiden Forscher um einige Zehntelgrade unterscheiden. Für Phenol II sind unsere Zahlen höher als diejenigen Tammanns, aber niedriger als die von Bridgman angegebenen Werte. Bei 3500 kg/qcm beträgt der Unterschied 3·5°. Durch Extrapolation der Kurve, die wir für den Übergang: Flüssigkeit — Phenol II erhielten, bis zum Drucke $p = 1$ kg/qcm, kann man leicht zu dem Schluss kommen, dass die Modifikation Phenol II, wenn sie unter atmosphärischem Druck realisiert werden könnte, bei einer Temperatur von etwa $+17°$ kristallisierte.

Was die Derivation $\frac{dt}{dp}$ anbelangt, so muss bemerkt werden, dass bei einem Drucke von 1500 kg Phenol II eine Derivation zeigt, welche mehr als doppelt so gross ist wie diejenige für Phenol I. Ihrem absolutem Werte nach ist die Derivation $\frac{dt}{dp}$ für Phenol II (0·0210) näher denjenigen Werten, welche bei 1500 kg/qcm Benzol und seine Halogenderivate zeigen, also nichtassoziierte Flüssigkeiten, während $\frac{dt}{dp}$ für Phenol I (0·0099) unter gleichem Drucke dem Werte für die Derivation von Wasser und Ameisensäure, also für assoziierte Flüssigkeiten, näher ist.

Es ist interessant, dass Phenol I auch auf Grund seiner anderen Konstanten unter assoziierte Stoffe gerechnet werden muss. So wurde seine spezifische Verdampfungswärme mit 137 Kalorien bestimmt, woraus sich für die Troutonsche Konstante

$$K = \frac{Ml}{T} = \frac{94{\cdot}05 \cdot 137}{273 + 181{\cdot}5} = 28{\cdot}3$$

ein Wert ergibt, der bei weitem den Mittelwert für normale Flüssigkeiten (20·7) übertrifft.

Die Kristallisationswärme von Phenol I ist gleich 24·9 Kalorien [1]). Daraus kann die Waldensche Konstante berechnet werden

$$K = \frac{Ml}{T} = \frac{94{\cdot}05 \cdot 24{\cdot}9}{273 + 41} = 7{\cdot}46.$$

Es ergibt sich ein Wert, der fast zweimal so klein ist als die mittlere Konstante für normale Stoffe (13·5).

[1]) Pettersson und Widman, Landolts Phys.-Chem. Tabellen 1912, S. 831.

6. Para-Nitroanisol.

Nach der Reinigung kristallisierte das Präparat in den Grenzen 52·6° bis 52·5°. Die Verschiebung der Schmelztemperatur mit dem Drucke ist aus der Tabelle 12 und aus Fig. 6 ersichtlich.

Tabelle 12.

P kg/qcm	$t°$	Graphisch interpoliert:		
		P kg/qcm	$t°$	dt/dp
1	52·6	1	52·6	0·0234
550	65·0	500	63·9	0·0224
750	69·4	1000	75·0	0·0213
1050	76·1	1500	85·2	0·0205
1250	80·3	2000	95·5	0·0195
1550	86·2	2500	104·7	
1750	90·1			
2050	96·2			
2250	100·6			

Bis 2500 kg/qcm können die Beziehungen zwischen Temperatur und Druck für p-Nitroanisol durch die Gleichung

$$t = 52{\cdot}5° + 0{\cdot}02365\,p - 0{\cdot}00000113\,p^2$$

ausgedrückt werden, wie aus Tabelle 13 ersichtlich ist.

Tabelle 13.

P kg/qcm	$t°$		Differenz in Grad
	interpoliert aus d. Versuchsdaten	berechnet aus der Gleichung	
500	63·9	63·8	+ 0·1
1000	75·0	75·0	0·0
1500	85·2	85·4	− 0·2
2000	95·3	95·3	0·0
2500	104·7	104·6	+ 0·1

7. Trimethylkarbinolbihydrat.

Paternò und Mieli[1]), die mittels thermischer Analyse das binäre System Trimethylkarbinol—Wasser untersuchten, bewiesen die Existenz der Verbindung $(CH_3)_3 . COH . 2\,H_2O$, die im Zustandsdiagramm mit einem offenen Maximum charakterisiert ist, und die nach ihren Bestimmungen bei 0·0° schmilzt. Dieses Bihydrat des Trimethylkarbinols

[1]) Gazzetta Chimica Italiana **37**, 2, 331 (1907).

untersuchten wir bei hohen Drucken zur Bestimmung der Koordinaten p, t. Nach unseren Untersuchungen kristallisiert dieses Bihydrat unter atmosphärischem Druck bei $+0{\cdot}4°$. Die Untersuchungsergebnisse sind in der Tabelle 14 und Fig. 4 angegeben.

Tabelle 14.

P kg/qcm	$t°$	Graphisch interpoliert:		
		P kg/qcm	$t°$	dt/dp
1	+0·4	1	+0·4	
550	7·7	500	7·1	0·0130
1050	14·0	1000	13·4	0·0121
1550	19·7	1500	19·2	0·0104
2050	24·1	2000	23·8	0·0085
2550	28·1	2500	27·7	

Zusammenfassung.

Die Versuche mit Diphenylamin, Urethan, Phenol und anderen Substanzen zeigten, dass die pyrometrische Methode der Bestimmung der Kristallisationstemperatur mit Erfolg bei hohen Drucken angewendet werden kann. Diese Methode erfordert zwar eine etwas kompliziertere Apparatur als die manometrische Methode, sie besitzt aber vor ihr auch einige Vorzüge. Sie ermöglicht eine bedeutende Zeitersparnis: eine Untersuchung dauert $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden und erlaubt ausserdem zu gleicher Zeit die Messung der Kristallisationstemperatur bei einer Reihe von Drucken. Was die Menge der Untersuchungssubstanz betrifft, so ist sie bei der manometrischen Methode naturgemäss eine sehr beträchtliche, weil von der Substanzmenge die absolute Grösse der Volumenveränderung und des Druckes, also auch die Bestimmungsgenauigkeit abhängt. Bei seinen Arbeiten mittels der manometrischen Methode nahm Tammann gewöhnlich etwa 40 g der Substanz. Bei der pyrometrischen Methode sind viel kleinere Mengen genügend, selbst 1 bis 2 g.

Die Bestimmung der Kristallisationstemperatur mittels der pyrometrischen Methode ermöglicht ausserdem, wenn sie unter regelrechten Bedingungen ausgeführt ist, das Abschätzen der Veränderung der Kristallisationswärme mit dem Druck. Das ist von besonderer Wichtigkeit deswegen, weil gerade die Kristallisationswärme, ein Faktor, der in der Grundgleichung von Clausius-Clapeyron

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta v}{q}$$

von so grosser Bedeutung ist, experimentell bei hohen Drucken sehr schwer zu bestimmen ist. Aber die wichtigste Eigenschaft der pyrometrischen Methode bei hohen Drucken liegt darin, dass sie zur Untersuchung von Gleichgewichten in Systemen, die aus mehr als einer Komponente bestehen, angewendet werden kann, wie das an Beispielen in einer anderen Arbeit gezeigt wird [1]).

[1]) Puschin und Grebenschtschikow, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 44, 244 (1912).

Petrograd, Chemisches Laboratorium des Elektrotechnischen Institutes.

Eine neue Methode zur Bestimmung der spezifischen Wärme von Metallen.

Von

W. U. Behrens und C. Drucker.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 8. 24.)

1. Ältere Arbeitsweisen. Prinzip der neuen Methode.

Die Verfahren zur Bestimmung der wahren spezifischen Wärme fester Körper haben das gemein, dass die Wärme in Form von elektrischer Energie zugeführt wird. Wir können sie in drei Gruppen einteilen:

a) die Wärme wird in einem besonderen Heizdraht entwickelt;

b) die Wärme wird im Versuchsdraht selbst erzeugt, der dann ein elektrischer Leiter sein muss;

c) die Temperatur wird nicht wie bei a) durch Thermometer, sondern durch den Widerstand des Versuchsdrahtes gemessen.

Die erste Methode stammt von Gaede[1]). Das zu untersuchende Metall hat kreiszylindrische Gestalt und besitzt in der Mitte eine mit Quecksilber gefüllte Vertiefung. Hierein taucht ein Apparat, der zugleich als Widerstandsthermometer und elektrischer Heizkörper dient. Er besteht aus einem Kupferstift, in den ein Kupfer- und ein Konstantandraht so eingebettet sind, dass bei guter elektrischer Isolation ein möglichst inniger thermischer Kontakt zwischen den Drähten und dem Heizkörper besteht. Durch den Konstantandraht wird der Heizstrom geschickt, durch die Widerstandsmessung des Kupferdrahtes wird der Temperaturgang vor und nach der Erwärmung verfolgt. Der Versuchskörper ist von einem Thermostaten umgeben. An Fehlerquellen

[1]) Physik. Zeitschr. **4**, 105 (1902).

hat nur die Wärmeleitung einen praktisch ins Gewicht fallenden Einfluss. Gaedes Messungen liegen im Temperaturgebiet zwischen 0 und 100°.

Mit einer etwas abgeänderten Methode haben Nernst und Eucken[1] im Gebiete tiefer Temperaturen gearbeitet. Der Versuchskörper hat Zylinderform oder ist, falls der Stoff die Wärme schlecht leitet, von einem Metallzylinder umgeben. Die Erwärmung erfolgt durch einen isoliert in den Körper eingeführten Draht, der auch als Widerstandsthermometer dient. Von Wichtigkeit ist, dass sich der Körper im Vakuum befindet und so die äussere Wärmeleitung auf ein Minimum reduziert wird.

E. und E. H. Griffiths[2] arbeiten mit besonders grossen Substanzmengen — bis 4 kg. Die untersuchten Metalle hängen mittels Quarzröhren in Messingkörpern, die in einen grossen Wasser- oder Ölthermostaten gesenkt sind. Der Apparat ist mit allen Teilen doppelt ausgeführt. Der eine Block wird während des Experimentes auf der Badtemperatur gehalten, während der andere vor dem Versuch um ebensoviel abgekühlt wird, wie er durch den Versuch über Badtemperatur erhitzt wird. Die Temperaturdifferenz zwischen beiden Blocks wird in regelmässigen Intervallen durch ein Differentialwiderstandsthermometer gemessen. Die Messungen erfolgten zunächst im Temperaturgebiet von 0 bis 130° und wurden später auf tiefere Temperaturen ausgedehnt.

Nach der zweiten Methode wird die Wärme im untersuchten Körper entwickelt, und diesen Weg haben Jaeger und Diesselhorst[3] beschritten. Das stabförmige Metall wird an beiden Enden durch Bäder auf konstanter Temperatur gehalten, nach Eintreten des Gleichgewichtszustandes ein Wechselstrom hindurchgeschickt und aus dem mit Thermoelementen verfolgten Temperaturgang die spezifische Wärme berechnet. Die Wärmeleitfähigkeit wird gleichzeitig bestimmt, Wärmeverluste durch Strahlung werden durch eine Wattepackung ausgeschaltet.

Bei höheren Temperaturen hat Lecher[4] gearbeitet. Der 3—4 mm starke Metalldraht steckt in einem evakuierten Porzellanrohr und wird durch einen elektrischen Ofen auf konstanter Temperatur gehalten. In den Draht sind an einigen Stellen Löcher gebohrt und hierein kleine Thermoelemente eingelassen. Die durch einen Wechselstrom bewirkte Temperaturerhöhung wird nur im mittleren Teil des Drahtes gemessen,

[1] Physik. Zeitschr. **10**, 586 (1909); Ann. d. Physik **36**, 395 (1911).
[2] Proc. Royal Soc. London A **88**, 549 (1913).
[3] Abh. der Physik.-techn. Reichsanstalt **3** (1900).
[4] Verh. d. d. Physik. Ges. **9**, 647 (1907).

aus dem die Wärme erst nach einiger Zeit abgeleitet wird. Zur genauen Messung der Stärke und Dauer des Heizstroms ist ein gleichzeitiger Kontrollversuch durch eine Hilfskraft nötig.

Noch weiter wird die Versuchsanordnung in dem dritten Verfahren vereinfacht, in dem der Versuchsdraht als Widerstandsthermometer dient. Für diese Methode ist charakteristisch, dass stets nur das Verhältnis zwischen der spezifischen Wärme und dem Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes gemessen wird, dass also zur Bestimmung der spezifischen Wärme die Temperaturfunktion des Widerstandes bekannt sein muss. Corbino[1]) erhitzt den dünnen Metalldraht einer Glühlampe durch einen zunächst konstanten Wechselstrom. Variiert er dann die Stromstärke, so lässt sich die allmähliche Änderung der Temperatur theoretisch berechnen; einer periodischen Änderung des Stromes entspricht ein periodisch verlaufender Temperaturgang mit verschobener Phase. Man erhält so das Verhältnis zwischen der Wärmekapazität und dem wahren Koeffizienten der Änderung des Widerstandes mit der Temperatur glücklicherweise vollkommen unabhängig von der Art der inneren und äusseren Wärmeleitung und der Wärmestrahlung des Drahtes.

Pirani[2]) endlich heizt einen Glühdraht elektrisch und beobachtet zunächst den Stationärzustand, in dem die gesamte zugeführte Energie ausgestrahlt wird. Erhöht er plötzlich diese elektrische Energie, so findet eine Erwärmung statt, die in Beziehung zur Energiezufuhr steht, dabei sind die aus dem Stationärzustand bekannten Strahlungsverluste zu berücksichtigen. Die Temperaturerhöhung ergibt sich aus der Widerstandsänderung. Auch aus dem mit dem Oszillographen verfolgten Verlauf der Stromstärke beim Erhitzen kann man die spezifische Wärme bestimmen.

In vorliegender Arbeit ist nun eine Methode ausgearbeitet worden, deren Prinzip mit dem der letztbeschriebenen Methode verwandt ist. Der Versuchskörper wird in Form eines dünnen Drahtes im elektrischen Ofen auf annähernd bekannte, konstante Temperatur gebracht, sein elektrischer Widerstand gemessen, dann durch einen elektrischen Heizstrom eine bestimmte Energiemenge zugeführt und gleich darauf der Widerstand nochmals gemessen. Aus der Änderung des Widerstandes lässt sich auf die Temperaturänderung und daraus auf die spezifische Wärme schliessen. Den Fortschritt der neuen Arbeitsweise gegenüber

[1]) Physik. Zeitschr. **13**, 375 (1912).
[2]) Verh. d. d. Physik. Ges. **14**, 1037 (1912).

den älteren Arbeiten erblicken wir darin, dass die gleichzeitige Erfüllung folgender Forderungen erstrebt und wohl auch erreicht wurde:

1. Arbeiten mit sehr geringen Substanzmengen und — damit zusammenhängend — Verwendung kleiner Energiemengen;
2. kurze Versuchsdauer;
3. Messung über kleines Temperaturintervall;
4. grössere Genauigkeit, als nach der dritten Methode bisher erreicht wurde (5—10% bei Pirani)[1].

Als Versuchsmaterial wurde zunächst nur Zink verwendet. Es kam vor allem darauf an, die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von Temperatur und thermischer Vorbehandlung zu verfolgen. Hierzu brauchten nur relative Werte gemessen zu werden. Darum wurde das Verfahren noch dahin modifiziert, dass ein ähnlicher Draht von demselben Heizstrom durchflossen und nur die Differenz der Temperaturänderungen gemessen wurde. Ausserdem wurde noch ein Apparat konstruiert, mit dem der elektrische Widerstand des verwendeten Materials als Temperaturfunktion gemessen und hieraus der Temperaturkoeffizient bestimmt werden konnte.

Bevor die Apparatur beschrieben und die Versuchsresultate mitgeteilt werden, seien einige experimentaltheoretische Betrachtungen vorausgeschickt.

2. Experimentaltheoretischer Teil.

a) Empfindlichkeit der Widerstandsmessung.

Machen wir zunächst die Annahme, die gesamte durch den elektrischen Strom erzeugte Wärmeenergie verbliebe bis zur zweiten Widerstandsmessung im Versuchsdrahte. Es möge ein Strom von der Stärke i t Sekunden den Draht heizen, der den Widerstand r, das Gewicht g und die spezifische Wärme c habe, und es wachse die Temperatur um Θ, der Widerstand um Δr, dann sind diese Grössen, falls noch J das elektrische Wärmeäquivalent, α den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes $\alpha = \frac{1}{r} \cdot \frac{dr}{dT}$ bedeuten, durch die Gleichungen verbunden:

$$i^2 r t = J g c \Theta \tag{1}$$

$$\Theta = \frac{\Delta}{\alpha}. \tag{1a}$$

[1] Nernst gibt für seine Methode 1% an, Griffiths 1/10%. Wenn wir unseren Versuchen nicht diese grosse Genauigkeit zuschreiben dürfen, sondern die Fehlergrenze auf etwa 3‰ schätzen, so liegt dies nicht am Prinzip, sondern an der Unvollkommenheit der uns bisher zugänglichen Instrumente.

Das Problem besteht nun zunächst darin, eine Anordnung zu finden, die die Widerstandsänderung Δ möglichst genau zu messen gestattet.

Für die Widerstandsmessung kam nur die Wheatstonesche Brückenmethode in Betracht, da ein Differentialgalvanometer nicht zur Verfügung stand und die Kompensationsmethode zwei zeitlich getrennte Messungen erfordert. Fig. 1 stellt das Wheatstonesche Schaltungsschema dar. 1 ist der zu messende Widerstand, 2 der Vergleichswiderstand, 3 und 4 sind die Verzweigungswiderstände, 5 ist der Elementkreis, 6 der Galvanometerkreis. Stromstärke und Widerstand eines jeden Kreises seien mit i und R bezeichnet und durch die entsprechenden Indizes unterschieden. Nun wollen wir noch voraussetzen, R_1 und R_2 seien gegenüber R_3 und R_4 klein und zu vernachlässigen. Durch das Galvanometer fliesse kein Strom, wenn die Widerstände $R_1 R_2 R_3 R_4$ betragen. Nun ändere sich R_1 um ΔR, dann berechnet sich der Galvanometerstrom zu: $i_6 = \frac{\Delta R_1 i_5}{R_6}$, wo

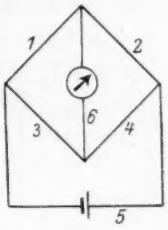


Fig. 1.

$$f = \frac{-1}{1 + \frac{R_3}{R_4} + \frac{R_3}{R_6}}. \qquad (2)$$

Im folgenden soll nun der günstigste Fall betrachtet werden, dass R_2 gross gegen R_1 und R_6 gross gegen R_3 ist. Dann kann $f = 1$ gesetzt werden. Da nach Formel (1a) die Widerstandsänderung $\Delta R = \alpha \Theta R$ ist, so ist der Ausschlag a, den das Galvanometer, die im Verhältnis zur Schwingungsdauer kurze Zeit τ in den Stromkreis eingeschaltet, zeigt, durch den Ausdruck gegeben:

$$a = G \alpha \Theta R i_5 \tau \qquad (3)$$

G ist hier eine vom Galvanometer abhängige Konstante. Ohne weiteres ist klar, dass a und damit die Empfindlichkeit der Messung wesentlich von i abhängt und i proportional ist; aber andererseits wächst mit i die Joulesche Wärme, die durch den Messstrom entsteht, proportional i^2 und bedingt eine obere Grenze für i. Eine möglichst grosse Stromstärke und damit ein Maximum an Empfindlichkeit lässt sich nun dadurch erzielen, dass der Heizstrom, der den Versuchsdraht um Θ erwärmen soll, selbst mit zur Widerstandsmessung verwendet wird. Die Messung nimmt folgenden Verlauf: Von den beiden Stromzweigen 5 und 6, die in der Ruhestellung unterbrochen sind, wird zunächst 5 und 6 eine kurze Zeit τ geschlossen und somit der Widerstand vor dem Erhitzen gemessen; dann wird für eine bestimmte Zeit t

nur 5 geschlossen, wodurch sich der Draht erwärmt, und schliesslich wird für die kleine Zeit τ das Galvanometer angeschlossen und so der Widerstand des erhitzten Drahtes gemessen. Die Widerstandsänderung, die der Draht während der Messung in der Zeit τ erfährt, wird dadurch kompensiert, dass bei der ersten Widerstandsmessung ein Strom von derselben Stärke dieselbe gegen t kurze Zeit τ den Draht durchfliesst und nur die Widerstandsdifferenz in die Rechnung eingeht. Fernerhin wird durch diese Anordnung die Apparatur wesentlich vereinfacht. Zwar werden nun auch die Widerstände 2, 3 und 4 vom Heizstrom durchflossen und können verändert werden, aber die hierdurch etwa entstehenden Fehler lassen sich leicht durch einen Sonderversuch ermitteln und eventuell in Rechnung setzen.

Für a ergibt sich nunmehr aus 3 unter Benutzung von 1 der Wert:

$$a = G\tau\alpha\sqrt{\Theta^3 RJg\frac{c}{t}} = GJ^{1/2}Ml\Theta^{3/2}\frac{\tau}{t^{1/2}}. \qquad (4)$$

M ist hier eine Materialkonstante. Formel (4) zeigt, dass die Empfindlichkeit bei der gegebenen Anordnung der Temperaturdifferenz Θ nicht proportional ist, sondern mit höherer Potenz davon abhängt, dass also mit abnehmendem Temperaturintervall die Messfehler nicht nur relativ grösser werden, da auf kleineres Intervall bezogen, sondern ausserdem noch die Temperaturbestimmung ungenauer wird. Da wir es uns zur Aufgabe gemacht haben, die spezifische Wärme über ein möglichst enges Temperaturintervall zu messen, müssen wir i bei konstant gehaltenem Θ betrachten. Wichtig ist vor allem der Einfluss der Dimensionen des Versuchsdrahtes: a ist proportional der Länge l, dagegen unabhängig vom Querschnitt. — M ergibt sich zu $M = \alpha\sqrt{\varkappa sc}$, wenn mit $\varkappa$ der spezifische Widerstand, mit s das spezifische Gewicht bezeichnet wird. Nun ist sc, die auf die Volumeneinheit bezogene spezifische Wärme, für verschiedene reine Metalle annähernd gleich, desgleichen der Widerstandskoeffizient α, so dass M wesentlich von $\sqrt{\varkappa}$ abhängt. Am günstigsten sind demnach schlecht leitende Metalle, für Wismut zum Beispiel ist die Messempfindlichkeit etwa dreimal so gross wie für Zink. Schliesslich hängt a noch von der Zeit ab. Da nun τ einen bestimmten Bruchteil von t nicht überschreiten darf, so wird, wenn man τ auf diesem Grenzwert hält, Proportionalität zwischen t und τ bestehen und somit a proportional der Quadratwurzel aus der Zeit sein.

Kombiniert man die Gleichungen (1) und (3) unter Elimination von Θ, so erhält man:

$$a = GM' i^3 l t \frac{\tau}{q^3}. \tag{5}$$

und hieraus $i \sim \frac{q}{l^{1/3}}$. Mit Hilfe der Gleichungen (4) und (5) kann man zu gegebener Messempfindlichkeit Temperaturerhöhung uud Stromstärke berechnen.

b) Zuleitung.

Wir betrachten zunächst den Fall, dass die Stromzuführungen merklichen elektrischen Widerstand besitzen. Setzt sich allgemein der Widerstand aus n Stücken von verschiedenem Material und verschiedenen Dimensionen zusammen, die durch Indizes unterschieden seien, so berechnet sich die messbare Änderung des Gesamtwiderstandes durch Verallgemeinerung von (1a) zu

$$\Delta' = \frac{\sum n \alpha_n \Theta_n R_n}{\sum n R_n}.$$

Führt man die Θ-Werte ein, die Gleichung (1) liefert, so ergibt sich:

$$\Delta' = \frac{i^2 t}{J \sum R} \cdot \frac{\sum \alpha R_n^2}{gc}. \tag{6}$$

Sollen nun die als Zuleitungen dienenden Widerstandszweige einen möglichst kleinen Effekt auf Δ' ausüben, so muss der hinter dem Summenzeichen stehende Ausdruck für den betreffenden Zweig möglichst klein gemacht werden. Dieser ist nun proportional $\frac{1}{q^3}$, also ist vor allem wichtig, den Querschnitt genügend gross zu nehmen, und eine geringe Vergrösserung von q kann genügen, das Glied praktisch verschwinden zu lassen. Für die Wahl des Materials werden technische Gesichtspunkte den Ausschlag geben, doch ist gutleitendes Material mit kleinen Temperaturkoeffizienten vorzuziehen. Auch wenn der Widerstand der Zuleitungen klein genug ist, dass das entsprechende Glied im Summenausdruck vernachlässigt werden kann, so darf doch nicht übersehen werden, dass im Nenner von Gleichung (6) ΣR_n — in Zukunft einfach mit R bezeichnet — an Stelle von r in Gleichung (1) steht, dass also zwischen dem beobachteten Δ' und dem auf den Versuchsdraht bezüglichen Δ der Zusammenhang besteht:

$$\Delta = \Delta' \frac{R}{r} = \Delta' \left(1 + \frac{r_{\text{Zul.}}}{r}\right).$$

Umgekehrt muss der Summenausdruck für den Versuchsdraht möglichst gross sein; es ist günstig, wenn der Draht lang und recht dünn ist.

c) Vergleichswiderstand.

Auch für die Erwärmung des Vergleichswiderstandes R ist eventuell eine Korrektur anzubringen. Unterscheiden wir die Konstanten der beiden Drähte durch die Indizes 1 und 2, so folgt aus Gleichung (1):

$$\frac{\Delta_2}{\Delta_1} = \frac{r_2 \alpha_2}{g_2 c_2} : \frac{r_1 \alpha_1}{g_1 c_1} . \tag{7}$$

Diese Korrektur fällt vor allem dann ins Gewicht, wenn Draht 2 dünn ist und wenn sein Widerstandskoeffizient merklich von Null verschieden ist. Umgekehrt wird man bei den Relativmessungen Δ_1 und Δ_2 einander nahe gleich zu machen suchen. Für Drähte aus demselben Materiale ergibt sich dann: $\frac{\Delta_2}{\Delta_1} = \frac{q_1^2}{q_2^2}$. Es stellt sich also heraus, dass die Drahtlängen gar nicht in die Formel eingehen und daher verschieden sein dürfen, dass dagegen die Querschnitte übereinstimmen müssen und dass dabei geringe Differenzen sich stark bemerkbar machen.

d) Wärmeleitung und -strahlung.

Sucht man nun die elektrische Leitfähigkeit der Zuführungsdrähte möglichst gross zu machen, so muss man mit in Kauf nehmen, dass auch ihre Wärmeleitfähigkeit gross wird. Der Draht besitze zur Zeit $t = 0$ überall die Temperatur $T = \Theta$, an den beiden Enden sei er mit einem Wärmeleiter in Kontakt, dessen Temperatur T betrage, und die Temperaturleitfähigkeit dieses Leiters sei so gross, dass die Enden praktisch dauernd auf der Temperatur T gehalten werden. Wir fragen uns dann: Wie ändert sich die Temperatur des Drahtes für Zeiten $t > 0$? Die Theorie der Wärmeleitung[1]) lehrt, dass folgende Beziehung besteht:

$$\vartheta = \frac{2\Theta}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2A\sqrt{t}}}^{\frac{(x-l)}{2A\sqrt{t}}} e^{-\xi^2} d\xi .$$

Es bezeichnet ϑ die Temperatur zur Zeit t an der Stelle x, A^2 den Temperaturleitungskoeffizienten, l die Länge des Drahtes. Daraus ergibt sich durch Differentiation für das Temperaturgefälle:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = \frac{\Theta}{A\sqrt{\pi t}} \left(e^{\frac{-x^2}{4A^2 t}} - e^{\frac{-(x-l)^2}{4A^2 t}} \right)$$

[1]) Helmholtz, Theorie der Wärme § 33.

und speziell an der Stelle $x = 0$:

$$\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{\Theta}{A\sqrt{\pi t}}\left(1 - e^{\frac{-2^2}{4A^2 t}}\right).$$

Für kleine Zeiten t können wir das Exponentialglied vernachlässigen und schreiben:

$$\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{\Theta}{A\sqrt{\pi t}},$$

dieser Ausdruck hängt überhaupt nicht mehr von l ab.

Durch die Stelle $x = 0$ geht nun im Zeitintervall von 0 bis t die Wärmemenge:

$$Q_L = \int_0^t - \lambda q \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x}\right)_{x=0} dt,$$

wenn mit λ der Wärmeleitungskoeffizient bezeichnet wird ($\lambda = csA^2$). Für $\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x}\right)_{x=0}$ ist der oben gefundene Wert einzusetzen. Jetzt soll in Anlehnung an den wirklichen Versuch die Annahme gemacht werden, die Temperatur betrage T zur Zeit $t = 0$ und steige dann proportional der Zeit und zwar um Θ in der Zeit t, dann ergibt die Integration:

$$Q_L = \frac{2}{3} \cdot \frac{\lambda q \Theta t^{1/2}}{\sqrt{\pi} A}.$$

Da nun die Wärmemenge Q, die im Draht erzeugt ist, den Wert $Q = scql\Theta$ hat, so geht also durch Wärmeleitung an beiden Enden des Drahtes verloren der Bruchteil:

$$\frac{2Q_L}{Q} = \frac{4At^{1/2}}{3\sqrt{\pi} l}. \tag{8}$$

Er ist umgekehrt proportional der Länge und vom Querschnitt unabhängig.

Ausser durch Leitung treten noch durch Strahlung Wärmeverluste auf. Unter der Annahme, die Temperatur der Oberfläche weiche nicht merklich von der Temperatur im Innern ab, kann man nach dem Newtonschen Gesetze schreiben: In der Zeit dt ausgestrahlte Wärmemenge $dQ = \pi hdl\Theta dt$, wo d der Drahtdurchmesser, h ein Proportionalitätsfaktor sei, der von der absoluten Temperatur des Drahtes wie auch der Umgebung abhängt. Setzen wir wie oben Θ proportional t, so ergibt sich:

$$Q_{St} = \frac{\pi hdl\Theta t}{2} \quad \text{und} \quad \frac{Q_{St}}{Q} = \frac{2ht}{scd}. \tag{9}$$

Dieser Quotient ist unabhängig von der Länge des Drahtes, aber umgekehrt proportional seinem Durchmesser. Die Gleichungen (8) und (9) lassen sich zusammenfassen und mit (1) kombinieren zu:

$$\check{c} = c\left(1 + \frac{L}{l} + \frac{S}{d}\right), \tag{10}$$

wenn man zur Abkürzung setzt: die experimentell gemessene spezifische Wärme

$$\check{c} = \frac{l^2 \alpha r t}{J g \Delta}, \qquad L = \frac{4 A t^{1/2}}{3\sqrt{\pi}}, \qquad S = \frac{2ht}{sc}.$$

Es ist nun theoretisch interessant, dass sich c und auch L und S völlig exakt bestimmen lassen nur aus Messungen von spezifischen Wärmen an Drähten, deren Dimensionen bekannt sind. Um die drei Unbekannten c, L und S zu bestimmen, brauchen wir nur an drei Drähten von verschiedener Länge und verschiedenem Querschnitt Messungen zu machen und gewinnen drei unabhängige Gleichungen, die zur Lösung der Aufgabe gerade nötig und andererseits auch stets hinreichend sind. Macht man speziell zwei Drähte gleich lang (l), aber verschieden stark ($d_1 d_2$) und zwei Drähte verschieden lang ($l_1 l_2$), aber gleich stark (d), und bezeichnet die $\check{c}$-Werte mit entsprechenden Indizes, so lassen sich L und S sehr leicht berechnen:

$$L = \frac{\check{c}_{l_1 d} - \check{c}_{l_2 d}}{\frac{1}{l_1} - \frac{1}{l_2}}; \qquad S = \frac{\check{c}_{l d_1} - \check{c}_{l d_2}}{\frac{1}{d_1} - \frac{1}{d_2}}$$

und c erhält man durch Substitution dieser Werte in (10).

Wenn dieser Weg unten doch nicht eingeschlagen wurde, so ist der Grund darin zu suchen: Geringe Fehler in den $\check{c}$ machen sich infolge ungünstiger Übersetzung in den L und S sehr bemerkbar und können ein vollkommen falsches Bild von den Abkühlungsverhältnissen geben; andererseits führt folgender Weg sicherer zum Ziel. Der Widerstand und damit die Temperatur wird kurze Zeit nach dem Erhitzen nochmals gemessen und aus dem so gefundenen Temperaturabfall auf die Wärmeverluste während des Erhitzens geschlossen. Da ferner das Wärmeleitvermögen aus anderen Versuchen genau genug bekannt ist und die Wärmeleitungsverluste sich nach (8) berechnen lassen, so können wir auch über die Wärmestrahlungsverluste Aufschluss gewinnen, wenn wir den Gesamtverlust kennen.

Es möge nach t' Sekunden die zweite Widerstandsmessung erfolgen, dann ist in dieser Zeit die Wärmemenge Q' verloren gegangen.

Es ergibt sich, wenn man diesmal unter der Annahme Θ konstant obige Gleichungen integriert und mit den Gleichungen für Q kombiniert:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{für die Strahlungsverluste} & Q_{St} = \frac{1}{2} \cdot \frac{Q'_{St}\, t}{t'}, \\ \text{für die Leitungsverluste} & Q_L = \frac{2}{3} \cdot Q_L \sqrt{\frac{t}{t'}} \end{array}\right| \qquad (11)$$

Die letzte Formel gilt auch für äussere Wärmeleitung durch ein schlechtleitendes Medium.

e) Zusammenfassung und Folgerungen.

Zur besseren Übersicht sind in der folgenden kleinen Tabelle die Gesichtspunkte zusammengestellt, die für die Wahl der Drahtlänge, des Drahtquerschnittes und der Zeitdauer des Erhitzens und der Widerstandsmessung massgebend sind, wenn wir grosse Messempfindlichkeit und geringen Einfluss der Fehlerquellen erstreben. In den Klammern sind die Exponenten verzeichnet, mit denen die betreffenden Grössen in die Gleichungen eingehen.

Für die Messung günstig

Bezüglich	Nach Gleichung	Drahtlänge	Drahtquerschnitt	Zeit
Messempfindlichkeit	(4)	gross (1)	— (0)	gross ($^1/_2$)
Kleine Stromstärke	(5)	gross ($^1/_3$)	klein (— 1)	gross ($^2/_3$)
Zuführungen	(6)	gross (1)	klein (— 3)	— (0)
Wärmeleitung	(8)	gross (1)	— (0)	klein (— $^1/_2$)
Wärmestrahlung	(9)	— (0)	gross ($^1/_2$)	klein (— 1)

Während es also günstig ist, den Draht so lang zu wählen, wie es die technischen Gesichtspunkte zulassen, gilt es in der Wahl von Querschnitt und Zeit ein Kompromiss zu schliessen und ein Optimum bei mittleren Werten zu finden.

Noch ein Wort über die zweckmässigste Wahl der Widerstände R_3 und R_4 (Fig. 1). Die Empfindlichkeit der Widerstandsmessung ist nach (2) proportional einem Faktor

$$f = \frac{1}{1 + \frac{R_1}{R_2} + \frac{R_3}{R_6}},$$

der möglichst gross zu wählen ist. Dies hat zur Folge: 1. R_2 gross gegen R_1, eine Forderung, die in der Literatur viel zu wenig betont wird; 2. R_3 klein bezüglich R_6, das wir als fest gegeben betrachten.

Andererseits darf R_3 nicht zu klein werden, damit nicht ein grosser Teil des Stromes durch R_3 und R_4 geht und durch Joulesche Wärmewirkungen Störungen verursacht. Für die Wahl von R_4 ist dann keine Freiheit mehr vorhanden.

3. Versuchsanordnung.

a) Hauptgefäss.

Wir wenden uns nun zur Betrachtung der Apparatur. Das Gefäss, in dem sich der Versuchsdraht befand, hat mannigfache Umgestaltungen erfahren, bis es seine endgültige Form erhalten hat. Es musste folgenden Bedingungen genügen.

1. Es sollte sich evakuieren lassen und vollkommen vakuumdicht halten. Dies war aus folgenden Gründen nötig: Der Versuchsdraht musste beim Erhitzen vor Oxydation geschützt werden und sollte vor allem möglichst thermisch isoliert sein; eine Wärmeübertragung durch Konvektion der Luft oder eines anderen Gases hätte eine grosse, schwer abzuschätzende Fehlerquelle bedeutet.

2. Zur Stromleitung mussten relativ dicke Drähte isoliert eingeführt werden.

3. Das Gefäss sollte sich bequem und auf sehr konstante Temperatur erhitzen lassen.

4. Es war wünschenswert, dass sich der Apparat leicht auseinandernehmen und zusammensetzen liess, wenn Drähte auszuwechseln oder etwaige Störungen zu beseitigen waren.

Metallgefässe zeigten den Übelstand, dass sie schwer vakuumdicht hielten. Bleidichtungen und Verschraubungen waren ganz unbrauchbar, und ein wirklich vakuumdichtes Verlöten der Flanschen war recht mühsam und umständlich. Es wurden ferner Glasgefässe ausprobiert, in deren Wänden dicke Zuführungsdrähte aus Platin eingeschmolzen waren, aber die Einschmelzstellen erwiesen sich als sehr wenig widerstandsfähig und sprangen stets. Schliesslich fand das folgende, relativ einfache Gefäss Verwendung (Fig. 2), das sich sehr bewährt hat und mit dem alle später angeführten Messungen gemacht worden sind. Das 26 cm lange, 3 cm weite Glasrohr A war von einem elektrischen Ofen umgeben, der bis $A'A''$ reichte. Am oberen Ende hatte es zwei kleine Ansätze, durch die die beiden Stromzuleitungen in Form von 2 mm starken Kupferdrähten geführt und mit Siegellack vakuumdicht eingekittet waren. Jeder Draht trug an seinem Ende eine Klemmschraube, worin der Versuchsdraht befestigt war. Er war spiralförmig

gewickelt und hing vollkommen frei. Es war vorteilhaft, die Klemmschrauben etwa in gleicher Höhe anzuordnen; denn da im elektrischen Ofen die Temperatur mit der Höhe variierte, bildeten sich sonst Thermoströme. Das Rohr war beträchtlich länger als der frisch gewickelte Draht; denn es musste damit gerechnet werden, dass er besonders bei hohen Temperaturen sich durchhängte und dann Gefahr entstand, dass er die Glaswand berührte oder dass, was viel unangenehmer war, zwei Drahtwindungen in elektrischen Kontakt gerieten. In A war ein enges Rohr B eingeführt. Es endigte oben in einem Schliffe, durch den zwei Glasröhren geführt waren, die die Drähte eines Thermoelements Silber-Konstantan enthielten und an der Schliffstelle mit Wachs-Kolophonium gefüllt waren. Die Lötstelle des Thermoelements befand sich etwa in der Mitte des Rohres A, etwas unterhalb der Klemmen. Durch C war das Gefäss mit einer Vakuumpumpe nach Boltwood[1]) verbunden. Sie blieb dauernd mit dem Rezipienten in Verbindung und gestattete jederzeit das Vakuum zu erneuern und unterhalb 10^{-3} mm Hg zu halten. Es war sehr wichtig, ein gutes Vakuum zu erzeugen. Anderenfalls wurden die Korrekturen für die Wärmeverluste beträchtlich gross — auch bei den Relativmessungen infolge der verschiedenen Form der Wickelung — und dadurch eine erhebliche Unsicherheit in die Resultate hineingetragen.

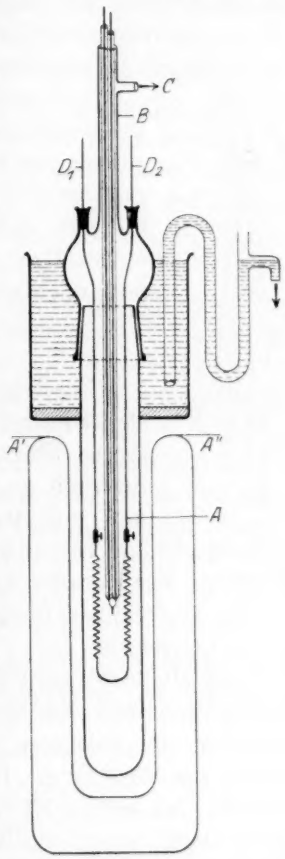


Fig. 2.

Ein Schliff im oberen Teil von A erlaubte, das Hauptrohr zu öffnen. Der untere Teil war dann frei beweglich, nur die obere Kappe war fest mit der Pumpe und durch die Zuleitungsdrähte mit der Messanordnung verbunden. Es war so nicht nur leicht möglich, in wenigen Minuten die Versuchsdrähte auszuwechseln, sondern auch gelegentlichen Störungen, wie Lockerwerden der Klemmen oder Durchhängen und gegenseitiges Berühren der Spiralringe, abzu-

[1]) Vgl. Drucker, Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 520 (1915).

helfen. Zur Sicherheit war der Schliff mit einem Wachskolophoniumgemisch gedichtet, das vor jedem Lösen und Zusammenfügen mittels eines kleinen Gasflämmchens verflüssigt wurde. Die Schliffstelle war durch eine Kühleinrichtung vor der Wärmewirkung des Ofens geschützt, ein weites Rohr, durch das dauernd Wasser floss, welches auf die Zuführungsdrähte bei D auftropfte. Der Kühlmantel war unten mit einem durch das Wachskolophoniumgemisch imprägnierten Kork verschlossen. Auch der Schliff des Thermoelementes konnte ähnlich gekühlt werden.

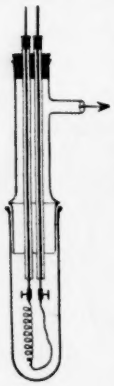


Fig. 3.

Ein zweites Gefäss (Fig. 3) enthielt den Vergleichsdraht der Relativmessungen. Es hatte bedeutend kleinere Dimensionen und kein Thermoelement. Auch dieses Gefäss war mit der Pumpe fest verbunden und wurde stets gleichzeitig mit dem Gefäss $A—B$ evakuiert. Gewöhnlich war es von einem Dewarschen Gefäss umgeben, in das gegebenenfalls noch ein Thermometer gesteckt wurde.

b) Widerstandsmessung.

Zur Leitung der Mess- und Heizströme wurden 2 mm starke Kupferdrähte benutzt, bis auf ein wenige Zentimeter langes Stück, wo die Stärke nur 1 mm betrug, um die Starrheit zu mildern. Die Drähte waren untereinander und mit den Drähten des Versuchsgefässes durch gewöhnliches Lot verbunden. Sie führten zu mit Quecksilber gefüllten Näpfchen aus Paraffin und konnten durch zwei ähnliche Drähte, die in das Quecksilber tauchten, mit der Messanordnung in Verbindung gebracht werden.

Als Nullinstrument für die Widerstandsmessung stand ein Drehspulgalvanometer von Siemens & Halske mit dem für unsere Zwecke leider wenig geeigneten, da etwas zu hohen, Gesamtwiderstand von 200 Ω zur Verfügung. Der äussere Grenzwiderstand für den aperiodischen Fall betrug 150 Ω, die Schwingungsdauer im offenen Stromkreis etwa 7 Sek., die Messempfindlichkeit 80.10^{-10} Amp. pro 1 cm Skalenteil in 1 m Entfernung. Als Verzweigungswiderstand diente eine Messbrücke; sie war mit einem Platindraht von etwa 10 Ω Widerstand bespannt; durch einen Nebenschluss, einen etwa 1 m langen dünnen Kupferdraht, war jedoch der Brückenwiderstand auf ungefähr 1 Ω reduziert. An beiden Enden der Brücke befanden sich zur Vergrösserung der Ablesegenauigkeit zwei Stöpselrheostaten. Ein Rheotat (Manganindraht) bildete auch den Vergleichswiderstand bei den Absolutmessungen. Vorversuche haben gezeigt, dass der Vergleichs-

widerstand durch den Heizstrom nicht merklich verändert wird. Sie wurden so ausgeführt, dass auch an Stelle des Versuchswiderstandes ein Rheostatenwiderstand trat; es wurden solche Widerstandspaare, z. B. 10 Ω gegen 1 Ω, verwendet, die vermutlich verschiedenen Querschnitt hatten; aber es traten keine Effekte auf. Daraus ist wohl zu schließen, daß die Rheostaten überhaupt keine in Betracht kommenden Veränderungen erleiden.

In der Ruhestellung sind Elementkreis und Galvanometerkreis bei $S'S''$ und $G'G''$ unterbrochen, und bei Widerstandsmessung müssen die Leitungen an beiden Stellen geschlossen werden. Zu Beginn der Heizung wurde SS, zu Beginn der Messung GG geschlossen, endlich gleichzeitig SS und GG unterbrochen. Für grobe Einstellung konnte das Galvanometer dauernd geschlossen und der Strom durch einen Handtaster momentan eingeschaltet werden.

Als Stromquelle wurden zwei hintereinander geschaltete Bleiakkumulatoren verwendet. Ein Präzisionsamperemeter von Siemens & Halske zeigte die Stromstärke an der Stelle A an. Sie erwies sich bei unverändertem Widerstand als völlig konstant für die verwendeten Ströme von 0·2 bis 0·4 A. Daher wurde sie nicht beim eigentlichen Hauptversuch gleichzeitig mit der Widerstandsmessung bestimmt, sondern es wurden nacheinander zwei ganz gleiche Versuche gemacht, beim ersten wurde nur der Widerstand, beim zweiten nur die Stromstärke gemessen.

c) Automatische Stromschaltung.

In Ermangelung einer besseren und bequemeren Einrichtung fand eine Trommel Verwendung, die sich an Kontaktfedern vorbeidrehte

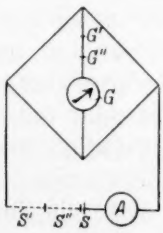


Fig. 4.

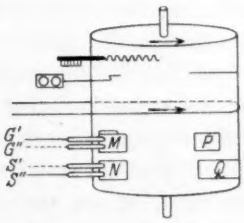


Fig. 5.

und diese auf bestimmte Zeit leitend verband. Dies geschah durch Messingblechstreifen, die auf der sonst mit Papier überzogenen Trommel isoliert angeklebt waren; um guten Kontakt zu gewährleisten, waren

sie vergoldet und wurden von Zeit zu Zeit mit Alkohol gereinigt und mit Wiener Kalk poliert. Die vier verwendeten Kontaktfedern bildeten die Punkte $G'G''$ $S'S''$ des Schemas Fig. 4 und konnten paarweise durch die Streifen M, N oder P, Q (Fig. 5) miteinander verbunden werden, durch M und N, wenn nur der Widerstand zu messen war, durch P und Q, wenn der Messung eine Heizung vorausgehen sollte. Die Trommel wurde dauernd gedreht, aber die Kontakte waren nicht wirksam, da die Stromzweige gewöhnlich noch durch einen Schalter unterbrochen waren, der nur für einige Sekunden geschlossen wurde, wenn gerade eine Messung erfolgen sollte. Den Antrieb besorgte ein Elektromotor, den eine Akkumulatorenbatterie speiste. Die Trommel machte pro Minute 10 bis 15 Umdrehungen, ihr Umfang betrug 50·6 cm, M, N und P waren 1·2 cm lang, Q 12 cm; die Mitten M und P waren 20·8 cm voneinander entfernt.

Die Zeit, innerhalb deren das Galvanometer eingeschaltet war, hatte die Grössenordnung von 0·1 Sek., und wenn die Unsicherheit, die durch τ Gleichung (3) in die Grösse des Galvanometerausschlags a hineingebracht wurde, nicht grösser als 1 % sein sollte, so musste die Dauer des Kontaktes auf wenigstens 0·001 Sek. reproduzierbar sein. Dies war aber, wie Vorversuche zeigten, leider nicht der Fall; dagegen war die Dauer des Heizstromes in der Grössenordnung von etwa 1 Sek. genau genug reproduzierbar. Es wurde daher zu dem Auswege geschritten, nicht den vollen Ausschlag ballistisch wirken zu lassen, sondern die durch den Heizstrom bewirkte Veränderung des Versuchsdrahtes durch Verändern des Brückenwiderstandes zum grössten Teil zu kompensieren und nur den Rest ballistisch zu messen. Es musste dazu der Ausschlag bestimmt werden, den eine bekannte Verschiebung des Brückenkontaktes hervorrief. Die Längen der Kontakte M und P waren nicht ganz gleich, sie konnten aber leicht miteinander verglichen werden. Es wurde mittels M und P ein schwacher Strom von bestimmter Stärke durch das Galvanometer geschickt und die Ausschläge gemessen, dann war bei unveränderter Tourenzahl der Ausschlag der Zeitdauer des Kontaktes proportional. Der Strom mußte natürlich so schwach sein, dass er den Versuchsdraht nicht merklich erwärmte. Zuweilen entstanden auch, wenn nur das Galvanometer, nicht die Stromquelle eingeschaltet war, kleine Ausschläge, die für M und P etwas verschieden waren. Es wurden dann auch hierfür beim Hauptversuch entsprechende Korrekturen angebracht. Diese — übrigens unbedeutenden — Effekte lassen sich durch Thermokräfte und wilde Ströme infolge mangelhafter Isolation der Streifen erklären.

d) Zeitmessung.

Zur genauen Zeitmessung diente eine elektrisch betriebene Stimmgabel, die mit einem kleinen Drahte die Trommel berührte; ihre Schwingungen wurden auf berusstes Papier aufgezeichnet, das über den betreffenden Teil der Trommel geklebt war. In den Stromkreis konnte eine Spule eingeschaltet werden, die bei Stromdurchgang einen Anker mit Zeiger anzog, der auf der berussten Trommel die Stromdauer in Form eines Striches markierte. Die kürzere Strecke, die dem Kontakt N entsprach, wurde auf der längeren, die der Kontakt Q erzeugte, abgetragen und die auf die Differenzstrecke fallende Zahl an Schwingungen wurde ausgezählt. Streifen N war zum sicheren Vergleich mit Q etwas länger als M. Die Stimmgabel wurde wiederholt mit einer Sekundenuhr (Jaquet) geeicht. Die Lage der Stimmgabel war die gleiche wie beim Hauptversuch. Der Zeiger der Uhr schrieb gleichfalls auf das berusste Papier und die Zahl der Schwingungen zwischen zwei Marken wurde ausgezählt. Bei den Relativmessungen genügte es, die Umlaufsgeschwindigkeit der Trommel unmittelbar nach jedem Versuch zu messen.

e) Bestimmung des Widerstandskoeffizienten.

In den Ausdruck für die spezifische Wärme geht nun nach Formel (1) der Widerstandskoeffizient ein. Er hängt bekanntlich stark von der Beschaffenheit des Materials ab und wurde daher für das verwendete Material durch einen Sonderversuch bestimmt. Der Gedanke, die Widerstandstemperaturfunktion aus den Daten des Hauptversuchs abzuleiten, ist dem Bedenken unterworfen, dass die dicken Stromzuführungen viel Wärme aus dem Versuchsdraht ableiten, so dass dessen Temperatur merklich unter der durch das Thermoelement gemessenen Ofentemperatur liegt. In der Tat wurde gefunden, dass die aus dem Widerstand berechnete mittlere Temperatur des Drahtes bei 200° etwa 10° tiefer war als die durch das Thermoelement angezeigte Ofentemperatur. Es wurde daher folgender Weg beschritten. Der Versuchsdraht einschliesslich der Klemmen und ein Thermometer wurden in ein gut gerührtes Bad geschmolzenen Paraffins gesenkt, der Rührer bewegte sich in vertikaler Richtung. Der Draht zeigte noch mehr als im Vakuum die Neigung, sich, besonders bei Temperaturen oberhalb 170°, durchzuhängen, er wurde auf einem Glasrohr aufgewickelt und durch kleine Ansätze festgehalten. Die Stromzuführungsdrähte waren durch das Glasrohr innen durchgeführt und durch dünne gläserne Röhrchen voneinander isoliert. Das Thermometer befand sich dicht neben dem Drahte. Die

sonstige Messanordnung war die gleiche wie beim Hauptversuch. Durch das Bad wurde dauernd ein Stickstoffstrom geleitet. Die bei Zimmertemperatur gemachten Messungen erfolgten in einem Dewarschen Gefäss. Zu einer Messung bei tieferer Temperatur diente Benzol als Badflüssigkeit. Die gläserne Apparatur gestattete, das Versuchsobjekt dauernd zu beobachten. Als besonderer Vorzug dieser einfachen Arbeitsweise ist der zu nennen, dass der Versuchskörper sehr rasch, in wenigen Minuten, um viele Grade erwärmt und in ebenso kurzer Zeit auf genügend konstante Temperatur gebracht werden kann. In dem gleichen Apparat wurde auch das Thermometer geeicht, indem es mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüften Normalthermometer verglichen wurde, als weitere Fixpunkte wurden Schmelz- und Siedepunkt des Wassers verwendet. Die Einstellung ging noch rascher vor sich, wenn die Temperatur durch ein Thermoelement gemessen wurde[1]).

4. Resultate.

a) Widerstandskoeffizient.

Als Versuchsmaterial dienten Zinkdrähte von der Firma Hartmann & Braun. Es wurde zuerst versucht, durch mehrmalige Destillation im Vakuum[2]) gereinigtes Zink zu verwenden, aber es war leider nicht möglich, mit dem zur Verfügung stehenden Zieheisen einen genügend dünnen Draht herzustellen, und so mussten käufliche Drähte Verwendung finden.

Unter dem Temperaturkoeffizienten des Widerstandes können verschiedene Grössen verstanden werden. Im experimental-theoretischen Teil wurde stets mit $\alpha = \frac{1}{r_T} \frac{dr_T}{dT}$ operiert, dem Koeffizienten, der sich auf den Widerstand bei der Temperatur T als Einheit bezieht. Im

[1]) Für noch genauere Messungen dürfte es sich empfehlen, den „wahren" Temperaturkoeffizienten direkt zu bestimmen. Dies könnte folgendermassen geschehen: Als Vergleichswiderstand dient ein Draht desselben Materials, der sich in einem ähnlichen Flüssigkeitsbade befindet, dessen Temperatur gegenüber dem ersten um wenige Grad nach oben oder unten differiert. Es wird jetzt das Widerstandsverhältnis der beiden Drähte und gleichzeitig die Temperaturdifferenz der beiden Bäder mittels zweier gegeneinander geschalteter Thermoelemente oder eines Differential-Widerstandsthermometers gemessen. Die Bäder müssten natürlich mit guten Rührvorrichtungen ausgestattet sein. Vor allem sollte dann auf ein solches Verfahren zurückgegriffen werden, wenn die Widerstandstemperaturfunktion unregelmässig verläuft.

[2]) Vgl. Drucker und Rabald, Helios **29**, 203 (1923).

folgenden soll eine formal etwas andere Grösse verwendet werden, die Widerstandszunahme, bezogen auf den Widerstand bei 18°:

$$\alpha_{18} = \frac{1}{r_{18}} \cdot \frac{dr_T}{dT}.$$

Diese modifizierte Form bietet den Vorteil, weniger stark von der Temperatur abzuhängen als α, sie lässt sich bequemer berechnen und auch die Berechnung von c wird ein wenig einfacher. Die Wahl von 18° als Bezugstemperatur ist natürlich vollkommen willkürlich und nur aus Bequemlichkeitsgründen geschehen. α und α_{18} lassen sich ineinander umrechnen mittels der Beziehung $\alpha = \alpha_{18} \frac{r_{18}}{r}$.

Tabelle 1.

$$\frac{r_T}{r_{18}} - 1.$$

Temperatur	Gefunden	Berechnet	Verhältnis
78·8	0·2300	0·2344	0·981
108·5	0·3444	0·3517	0·979
131·7	0·4342	0·4447	0·978
160·9	0·5503	0·5643	0·975
190·0	0·6650	0·6752	0·985

Die Werte der zuverlässigsten Versuchsreihe sind in Tabelle 1 zusammengestellt; sie beziehen sich auf Material, das auf 200° angelassen war. Die Zahlen der vorletzten Spalte wurden aus den Messungen Holborns[1]) an besonders reinem Zink berechnet; die bei 0°, 100°, 200° und 300° gefundenen Werte genügen der Gleichung

$$r = r_0 (1 + 4{\cdot}073 \cdot 10^{-3} \vartheta + 4{\cdot}35 \cdot 10^{-7} \vartheta^2 + 2{\cdot}95 \cdot 10^{-9} \vartheta^3),$$

nach der die Daten berechnet wurden. In der letzten Spalte stehen die Verhältnisse der von uns gefundenen zu den für sehr reines Zink gültigen Werten, das Mittel beträgt 0·980. Zur Temperaturbestimmung diente die auf Grund der Eichungsdaten aufgestellte Interpolationsformel

$$T = 26{\cdot}15\ \varepsilon - 0{\cdot}406\ \varepsilon^2,$$

in der ε die gemessene Thermokraft gegen 0° C. bedeutet[2]).
Sie liefert Werte, die in guten Einklang mit Literaturwerten stehen.

100°	$\varepsilon = 4{\cdot}08$	Hoffmann[3])	4·09
200°	$\varepsilon = 8{\cdot}87$	„	8·85

[1]) Ann. d. Physik **59**, 145 (1919).
[2]) Gefunden war $\varepsilon = 4{\cdot}06$ für 99·5°, $\varepsilon = 7{\cdot}26$ für 168·5°.
[3]) Stählers Arbeitsmethoden II 1, S. 217.

Der Temperaturkoeffizient α_{18} wurde nun so ermittelt, dass die durch Differentiation aus obiger Gleichung für r gewonnenen Werte mit 0·980 multipliziert und auf 18° umgerechnet wurden. Es resultiert die Gleichung:

$$\alpha_{18} = 3{\cdot}72 \cdot 10^{-3} + 8{\cdot}0 \cdot 10^{-7}\,\vartheta + 8{\cdot}1 \cdot 10^{-9}\vartheta^2.$$

Zum Vergleich seien die Bestimmungen anderer Autoren[1]) angeführt. Es fanden für den mittleren Temperaturkoeffizienten $\alpha_0^{100} = \frac{r_{100} - r_0}{100 r_0}$

Dewar und Fleming	0·00406
Jaeger und Diesselhorst . . .	0·00402
Nicolai	0·00404
Bridgman	0·00416
Behrens und Drucker	0·00408

b) Absolutmessungen von c.

Bevor wir auf die Resultate der Hauptversuche eingehen, seien einige Bemerkungen über die zweckmässigste Berechnungsweise vorausgeschickt. Es ist unnötig und unökonomisch, die Widerstände des Versuchsdrahtes vor und nach dem Erhitzen explizit auszurechnen und die Differenz zu bilden, vielmehr empfiehlt es sich, nur mit den Widerstandsänderungen zu operieren. Denn aus Gleichung

$$R_1 = R_2 \frac{R_3}{R_4} \quad \text{folgt} \quad \frac{dR_1}{R_1} = \frac{dR_2}{R_2} + \frac{dR_3}{R_3} - \frac{dR_4}{R_4},$$

d. h. die relative Änderung eines Widerstandes berechnet sich additiv aus den Änderungen der anderen drei Widerstände. Diese Beziehung gilt mit genügender Näherung auch für die endlichen Widerstandsänderungen, die bei unseren Versuchen auftreten. Nun ist $R_3 + R_4$ in einer Messungsreihe konstant, also $dR_3 = -dR_4$, sodass sich ergibt:

$$\frac{dR_1}{R_1} - \frac{dR_2}{R_2} = dR_3 \left(\frac{1}{R_3} + \frac{1}{R_4}\right)$$

oder auf endliche Differenzen angewandt:

$$\Delta_1 - \Delta_2 = b\varrho \left(\frac{1}{R_3} + \frac{1}{R_4}\right),$$

wenn Δ_1 und Δ_2 die relativen Änderungen der Widerstände 1 und 2, ϱ den Widerstand von 1 cm Brückendraht, b die Strecke (in cm) bezeichnet, um die der Brückenkontakt verschoben werden musste. Die

[1]) Graetz, Handbuch der Elektrizität III.

Widerstandsänderung ist also dieser Strecke proportional und daher ist es zweckmässig, da es ja nur auf Differenzen ankommt, als vorläufiges relatives Mass für den Widerstand vor und nach dem Versuch die Strecke zu wählen, die zwischen dem linken Ende der Brücke und dem Kontakt liegt.

In Tabelle 2 sind die gewonnenen experimentellen Daten zusammengestellt.

In Spalte Θ ist die durch den Heizstrom bewirkte Temperaturerhöhung angegeben, sie ist gleich dem Quotienten aus der Widerstandsänderung und dem Temperaturkoeffizienten des Widerstands. Die Zahlen sollen nur roh über die Grössenordnung der Erhitzung orientieren, die Berechnung der spezifischen Wärme geschah auf anderem Wege.

In Spalte b findet sich die Strecke in Zentimetern, um die der Schleifkontakt der Brücke verschoben wurde, oder genauer: hätte verschoben werden müssen, um den Effekt der Erhitzung gerade zu kompensieren.

In Spalte t ist die Dauer der Erhitzung in Sekunden verzeichnet. Für die Schwingungszahl der Stimmgabel wurde gefunden

109·5 108·5 109·3; 109·5 109·4 109·5 109·0;
und 109·0 109·0 109·5 109·5

und der Mittelwert 109·3 verwendet.

Spalte i gibt die Stromstärke im Versuchsdraht an, also i_4 nach dem Schema Fig. 1. Das Ampèremeter zeigt jedoch i_5 an. i_4 berechnet sich dann zu

$$i_4 = i_5 \frac{R_2}{R_2 + R_4}.$$

Spalte $\frac{b}{t}$ enthält die Widerstandsänderung pro Zeiteinheit. Die Zusammenstellung soll zeigen, wie weit die Einzelmessungen untereinander übereinstimmen.

In Spalte b' steht die durch Abkühlung in der Zeit t' bewirkte Widerstandsänderung, also in der Zeit zwischen Heizung und der zweiten Widerstandsmessung nach der Heizung. Die Einheit ist die gleiche wie bei b, also cm Brückendraht. Für Strahlungsverluste in der Heizperiode berechnet sich dann nach Formel (11) unter Berücksichtigung der Länge der Kontaktstreifen der Wert $0{\cdot}28\, b'$, für Wärmeleitungsverluste $0{\cdot}50\, b'$. Die Verluste durch innere Wärmeleitung betragen gemäss (8) im Durchschnitt etwa $0{\cdot}47 \sqrt{\frac{t}{l}} \sim 0{\cdot}80\,\%$, das sind

ungefähr 30% der Gesamtverluste. Wie sich der Rest auf Strahlung und äussere Wärmeleitung verteilt, ist schwer abzuschätzen. Es wurde für den Zahlenfaktor durchweg der Mittelwert 0·4 eingesetzt.

In Spalte B ist die Widerstandsänderung verzeichnet, die ein Strom von der Stärke 1 in der Zeiteinheit bewirkt.

$$B = \frac{(b + 0{\cdot}4\, b')\left(\frac{1}{R_3} + \frac{1}{R_4}\right) \varrho\, R}{t i^2 r}.$$

(R ist zum Unterschied von r der Widerstand des Versuchsdrahtes einschliesslich Zuleitungswiderstand). Es sind hierbei Korrekturen für die Wärmeverluste und den Widerstand der Zuführungsdrähte angebracht. Weitere Fehlerquellen brauchten nicht eliminiert zu werden. Eine Rechnung nach Formel (6) lässt erkennen, dass die Widerstandsänderung der Zuleitungsdrähte während des Versuchs völlig vernachlässigt werden konnte. Der Widerstand des Brückendrahtes 100ϱ wurde wiederholt bestimmt und sein Wert (bei 18° 0·957) unter Berücksichtigung der Eichkurve der Brücke und der Zimmertemperatur in die Formel eingesetzt.

In Spalte c endlich ist die spezifische Wärme angegeben, die sich nach der Formel

$$c = r_{18} \frac{\alpha_{18}}{gJB}$$

berechnet; für α_{18} wurde der Wert 0·00374, für J die Zahl 4·184 zugrunde gelegt.

Für die spezifische Wärme des Zinks bei Zimmertemperatur (16 bis 18°) wurde demnach in sechs Messungsreihen gefunden

0·0928 0·0927 0·0926 0·0923 0·0936 0·0923,

im Mittel 0·0927 Kalorien pro Grad. Die Versuche wurden mit gezogenem Material, das auf etwa 200° angelassen war, angestellt. Andere Autoren haben ähnliche Werte gefunden.

Jaeger und Diesselhorst[1]) . . .	0·0920 und 0·0930
Gaede[2])	0·0922
Nernst[3]) (umger. auf 18°)	0·0910
E. H. und E. Griffiths[4])	0·0925
Eastman Williams und Young[5]) .	0·0918

[1]) Abh. der Physik.-Tech. Reichsanstalt **3**, 269 (1900).
[2]) Physik. Zeitschr. **4**, 105 (1902).
[3]) Ann. d. Physik **36**, (4), 395 (1911).
[4]) Proc. Roy. Soc. London A **88**, 549 (1913).
[5]) Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 1178 (1924).

Tabelle 2.

Absolutmessungen der spezifischen Wärme bei Zimmertemperatur (16 bis 18°).

	Draht I	Draht II	Draht III
Drahtlänge l in cm	50	60	70
Drahtdurchmesser d in cm . .	0·02	0·02	0·01
Gewicht g in g	0·1105	0·1297	0·03574
Widerstand r_{18} (Ω)	0·969	1·169	4·887
Zuleitungswiderstand (Ω) . . .	0·035	0·017	0·017
Rheostatenwiderstand Rh_2 (Ω) .	7	7	25
„ Rh_3 (Ω) .	11	13	29
„ Rh_4 (Ω) .	80	80	150

Draht Nr.	Versuch Nr.	Θ	b	t	i	$\frac{b}{t}$	b'	B	c
I	1	4·3	16.02	1·030	0·428	15·55	1·2	0·0845	0·0928
	2		15·07	0·990		15·22			
	3		16·47	1·072		15·37			
II	4	2·3	8·47	1·014	0·316	8·35	0·58	0·0846	0·0927
	5		8·81	1·049		8·42			
	6		8·98	1·054		8·52			
III	7	4·3	16·11	1·115	0·376	14·45	1·4	0·0877	0·0926
	8		15·55	1·083		14·36			
	9		16·07	1·097		14·64			
I	10	2·9	11·14	0·873	0·389	12·77	0·68	0·0848	0·0923
	11		10·80	0·845		12·78			
	12		10·43	0·812		12·84			
II	13	3·3	13·01	0·863	0·383	15·07	0·70	0·0867	0·0936
	14		13·57	0·904		15·01			
	15		12·34	0·823		15·00			
	16		11·14	0·745		14·95			
III	17	2·4	34·5	0·805	0·1129	42·8	2·5	1·325	0·0923
	18		34·7	0·810		42·8			
	19		34·3	0·807		42·6			

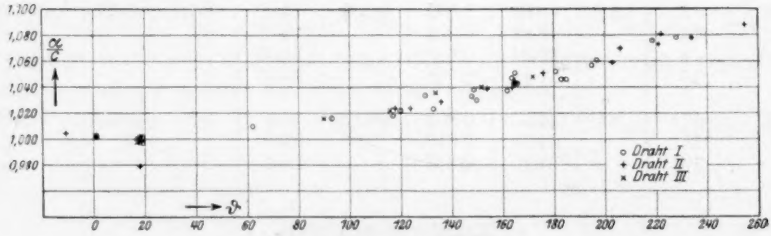
c) Relativmessungen.

Wegen der Umfänglichkeit des Materials geben wir hier nur die Schlussresultate an; ϑ ist die Celsiustemperatur, $\frac{a}{c}$ das Verhältnis des relativen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes zur spezifischen Wärme.

Tabelle 3.

Draht	I	500 mm	lang	0·2 mm	dick	0·1105 g	schwer
„	II	600 „	„	0·2 „	„	0·1297 „	„
„	III	700 „	„	0·1 „	„	0·03574 „	„

Draht I		Draht II		Draht III	
ϑ	$\frac{a}{c}$	ϑ	$\frac{a}{c}$	ϑ	$\frac{a}{c}$
auf 200° angelassen		18	0·999	18	0·999
18	0·997	auf 110° angelassen		1	1·002
117	1·018	18	0·998	18	1·001
133	1·023	118	1·024	90	1·017
148	1·033	124	1·024	116	1·023
164	1·047	136	1·029	134	1·036
183	1·047	154	1·039	152	1·040
195	1·057	18	1·000	172	1·049
219	1·076	164	1·040		
197	1·061	176	1·051		
181	1·052	schnell gekühlt			
166	1·043	18	0·989		
150	1·030	165	1·043		
120	1·022	203	1·059		
18	1·002	langsam gekühlt			
schnell erhitzt		18	1·000		
162	1·037	222	1·081		
4 Stunden getempert		255	1·088		
165	1·051	schnell gekühlt			
16 Stunden getempert		18	1·001		
165	1·043	206	1·070		
228	1·079	221	1·073		
185	1·047	234	1·078		
149	1·039	1	1·002		
130	1·034	11	1·005		
62	1·017				
93	1·010				



Kurvenblatt 1.

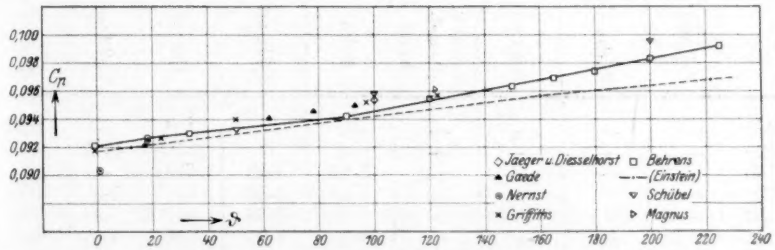
Wir können die Ergebnisse wie folgt zusammenfassen, wenn wir sie mit den Resultaten der Widerstandsmessung kombinieren.

1. Die Temperaturfunktion der gemessenen spezifischen Wärme zeigt zwischen 0 und 225° keine Anomalie.

2. Die Kurve, die die $\frac{\alpha}{c}$-Werte verbindet, ist schwach gekrümmt, und zwar wendet sie ihre konvexe Seite der Abszissenachse zu. Bei Zimmertemperatur durchläuft sie ein schwaches Minimum. Die bei den Messungen an den drei Drähten resultierenden Mittelwerte sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die Zahlen für c sind mit grösserer Unsicherheit behaftet, da die α-Werte weniger genau sind als die $\frac{\alpha}{c}$-Werte.

Tabelle 4.

ϑ	α	$\frac{\alpha}{c}$	c relativ	c absolut
0	0·995	1·002	0·993	0·0921
18	1·000	1·000	1·000	0·0927
90	1·032	1·016	1·016	0·0942
120	1·052	1·023	1·028	0·0953
150	1·076	1·036	1·039	0·0963
165	1·090	1·043	1·045	0·0969
180	1·104	1·050	1·051	0·0974
200	1·124	1·060	1·060	0·0983
225	1·153	1·078	1·070	0·0992



Kurvenblatt 2.

3. Harte und weiche Drähte (bis 250° angelassen) geben dieselben Resultate.

4. Auch die Dauer der Abkühlung übt keinen Einfluss aus. (Bis auf einen Fall, wo eine Abweichung von 1% beobachtet wurde, die aber nicht reproduziert werden konnte).

Im Kurvenblatt 2 sind die für c gefundenen Werte eingetragen und durch eine Kurve verbunden. Es finden sich auch die Messungen anderer Autoren. Jaeger und Diesselhorst, Gaede, Nernst und Griffiths haben wahre spezifische Wärmen beobachtet, andere Autoren dagegen die mittleren kalorimetrisch gemessen. In Blatt 2 sind ferner die Grössen eingezeichnet, die sich nach der Einsteinschen

Formel theoretisch berechnen. Für $\beta\nu$ wurde 173 gesetzt[1]). Die Umrechnung von c_v auf c_p geschah mittels der bekannten thermodynamischen Beziehung

$$c_p - c_v = \frac{\gamma^2 T v}{\beta},$$

wo v das Atomvolumen, β den Koeffizienten der isothermen Kompressibilität und γ den kubischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten bezeichnet. $\frac{c_p}{c_v}$ hat für Zink bei 18° nach Grüneisen[2]) den Wert 1·039. Auf höhere Temperaturen wurde mittels der Formel

$$c_p - c_v = c_p^2 TA$$

extrapoliert. Die Konstante A berechnet sich zu $2{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$. Es zeigt sich, dass die theoretisch berechneten Werte von etwa 100° ab deutlich unter den experimentell gefundenen liegen und dass die Differenzen mit steigender Temperatur wachsen.

Tabelle 5.

Atomwärme von Zink.

t	Behrens	Eastman	Schübel	Jaeger u. Diesselhorst	Behn	Schimpff	Nernst	Pollitzer	Griffiths
−240	—	—	—	—	—	—	1·25	—	1·30
−200	—	—	—	—	—	—	(3·77)	3·77	3·77
−150	—	—	—	—	5·10	4·83	(4·81)	—	4·84
−100	—	—	—	—	5·49	5·32	—	(5·5)	5·38
− 50	—	—	—	—	5·80	5·69	—	—	5·74
0	6·03	—	—	—	(6·03)	5·96	5·90	—	6·00
+ 18	6·06	—	—	6·05	6·04	—	—	—	—
+ 50	6·10	—	6·09	—	—	6·11	—	—	—
+100	6·20	6·21	6·27	6·23	6·22	—	—	—	6·21
+150	6·31	6·35	—	—	—	—	—	—	—
+200	6·43	6·52	6·52	—	—	—	—	—	—
+250	—	6·65	—	—	—	—	—	—	—
+300	—	6·82	6·66	—	—	—	—	—	—
+350	—	6·95	—	—	—	—	—	—	—
+400	—	7·12	6·73	—	—	—	—	—	—

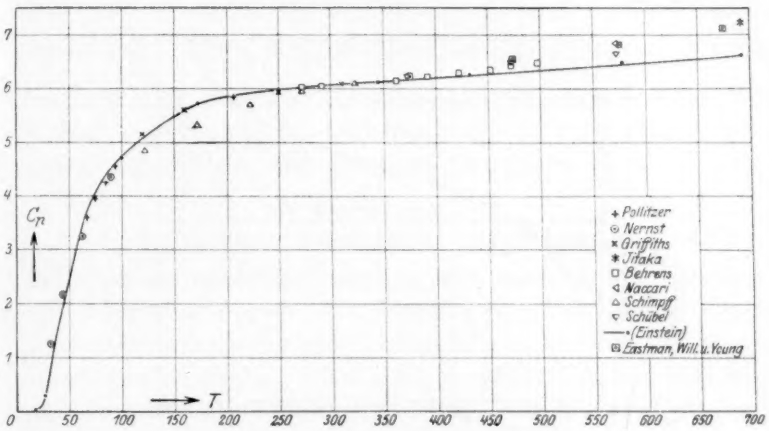
Bei 419° fand Jitaka 7·2.

Tabelle 5 und Blatt 3 enthalten den vollen Verlauf der Atomwärme des festen Zinks. Ausser den schon zitierten Messungen sind

[1]) Pollitzer, Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 5 (1911).

[2]) Ann. d. Physik **26**, 211, 401 (1900).

noch die von Schübel[1]), Naccari[2]), Magnus[3]), Pollitzer[4]), Schimpff[5]) (kalorimetrisch), Griffiths[6]), Jitaka (1919)[7]) und Eastman, Williams und Young[8]) eingefügt worden; die für tiefe Temperaturen gefundenen Werte stimmen gut untereinander und mit den Werten der Einsteinschen Formel überein, nur die kalorimetrisch gefundenen Zahlen von Schimpff weichen beträchtlich ab. Die spezifische Wärme beim Schmelzpunkt liegt nach Jitaka etwa 10% über dem theoretischen Werte. Auch bei den meisten anderen Metallen und auch bei Nichtmetallen (Jod) liefert die Theorie zu niedrige Werte.



Kurvenblatt 3.

Es ist dies eine fast allgemeine Tatsache, auf welche schon vor langer Zeit hingewiesen wurde[9]) und welche neuerdings zu theoretischen Studien Veranlassung gegeben hat. Diese begründen sich teils auf quantentheoretische Erweiterungen der ursprünglichen Einsteinschen Formel, teils auf die Annahme einer spezifischen Wärme der

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **87**, 81 (1914).
[2]) Landolt-Börnstein-Tabellen, 3. Aufl.
[3]) Pollitzer, Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 5 (1911).
[4]) Pollitzer, Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 5 (1911).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 257 (1910).
[6]) Proc. Roy. Soc., London A **90**, 557 (1914).
[7]) Landolt-Börnstein-Tabellen, 5. Aufl.
[8]) Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 1178 (1924).
[9]) W. Ostwald, Grundriss der allgemeinen Chemie, 5. Aufl. 1916, S. 232; vgl. auch Schübel, loc. cit.

Elektronen[1]). Man kann sie auch als Folge von Umwandlungserscheinungen der als Gemische von Polymeren aufgefassten Stoffe deuten[2]). Welche Grösse die Abweichungen von dem Einsteinschen Grenzfalle erreichen können, zeige das hier im Diagramm Nr. 6 dargestellte Verhalten von Kobalt (vgl. auch Diagramme bei Schübel, loc. cit.).

Derartige Erscheinungen können verdeckt werden, wenn man mittlere spezifische Wärmen in relativ grossen Intervallen bestimmt. Es wurde eben deshalb in dieser Untersuchung die wahre spezifische Wärme bestimmt, um das Zink in der Nähe der durch auffallendes mechanisches Verhalten charakterisierten Temperaturen zu unter-

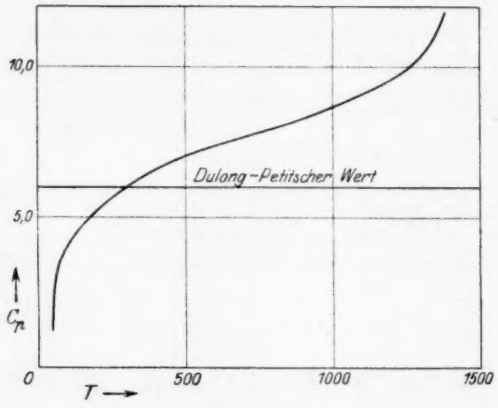


Fig. 6.

suchen. Eine besonders grosse Temperaturveränderlichkeit ist jedoch trotzdem nicht bemerkt worden, sondern nur wiederum das Hinausgehen über den Grenzwert $3R$.

Es wäre freilich denkbar, dass α und c sich bei bestimmter Temperatur in gleicher Weise anomal verhalten, ohne dass $\frac{\alpha}{c}$ eine Anomalie zeigt. Dies wäre aber nicht vereinbar mit einer von Grüneisen[3]) gefundenen Beziehung, die für tiefe Temperaturen bis herauf zu Zimmertemperatur durch die Erfahrung gestützt wird. Grüneisen setzt r und Tc (T hier absolute Temperatur) einander proportional

[1]) Z. B.: Eastman, Williams und Young, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 1184 (1924).

[2]) Vgl. Drucker, Molekularkinetik und Molarassoziation, Leipzig 1913.

[3]) Verh. d. d. Physik. Ges. **20**, 36 (1918).

und daraus folgt durch Differentiation näherungsweise, wenn bis auf einen konstanten Faktor $\frac{\alpha}{c}$ die Form

$$1 + a_1 \vartheta + \cdots a_n \vartheta^n \text{ } (\vartheta \text{ Celsiustemperatur}) \text{ hat,}$$

$$c = c_0 \left(1 + a_1 \vartheta + \cdots \frac{a_n}{n \vartheta^n}\right)$$

$$\alpha = \alpha_0 \left[1 + 2a_1 \vartheta + \cdots \left(n + \frac{1}{n}\right) a_n \vartheta^n\right].$$

c hat also in erster Annäherung den gleichen Temperaturkoeffizienten wie $\frac{\alpha}{c}$, α den doppelten Temperaturkoeffizienten. Ein Blick auf Tabelle 4 zeigt, dass das Grüneisensche Theorem auch für höhere Temperaturen noch gültig ist, auch wenn man die nach anderen Methoden gefundenen c-Werte zum Vergleich heranzieht.

5. Nachweis allotroper Umwandlungen.

Allotrope Umwandlungen müssen sich auch in den spezifischen Wärmen bemerkbar machen, und man wird versuchen, aus der Kenntnis des Temperaturverlaufs der spezifischen Wärme Schlüsse auf derartige Umwandlungen zu ziehen. Gerade die spezifische Wärme scheint ein sehr geeignetes Kriterium hierfür zu sein. Denn während die übrigen Eigenschaften sich an Umwandlungspunkten meist nur wenig ändern, müsste die spezifische Wärme eine grosse Anomalie zeigen, wenn sich die Umwandlungswärme addiert. Aber es ist auch denkbar, dass dieser Effekt bei der durch unsere Methode gemessenen Grösse ausbleibt. Eine allotrope Umwandlung kann in verschiedenen Veränderungen bestehen. Es können sich die Schwingungen der Atome, die Anordnung der Atomschwerpunkte (Gitterkonstante, Kristallform) oder die Molekulargrösse unstetig ändern, und besonders in den beiden letzten Fällen ist es möglich, dass eine solche Umwandlung eine gewisse Zeit braucht, die gross ist gegenüber der Versuchsdauer von etwa einer Sekunde, und dass die Umwandlungswärme dann nicht in die c-Werte eingeht. Andererseits ist es in theoretischer Hinsicht gerade ein Vorzug dieser Methode, dass sie eine Grösse liefert, die vermutlich nicht durch sekundäre Effekte verfälscht ist. Im Fall einer langsamen Umwandlung wird sich vermutlich nun aber auch der Widerstand anomal verhalten, und es ist damit zu rechnen, dass der Temperaturkoeffizient bei schnellem Erhitzen ein anderer ist als der bei langsamem Erhitzen.

Die Frage nach Umwandlungspunkten ist häufig darum nicht leicht zu beantworten, weil die gewöhnlich benutzten Methoden zu wenig empfindlich sind. Betrachten wir z. B. den Fall, dass die Widerstandskurve als Kriterium dienen soll. Das Verfahren läuft darauf hinaus, aus der Widerstandskurve den Differentialquotienten $\frac{dr}{dT}$ abzulesen und einen Knickpunkt festzustellen, wenn wir von den Fällen absehen, wo ein Sprung im Widerstand beobachtet ist, was aber bisher zu den Ausnahmen gehört. $\frac{dr}{dT}$ ist für verschiedene reine Metalle annähernd gleich und wird daher für verschiedene Modifikationen auch nur wenig differieren. Einen prinzipiellen Fortschritt bedeutet es nun, $\frac{dr}{dT}$ zu messen und $\frac{d^2r}{dT^2}$ als Kriterium für allotrope Umwandlungen zu verwenden, diese Grösse hängt (bei höheren Temperaturen) stärker vom Material ab. c steht auf einer Stufe mit $\frac{dr}{dT}$. Grüneisen setzt geradezu r proportional Tc. c ist ebenfalls von der chemischen Individualität nur wenig abhängig. Unsere Methode, die nun gerade $\frac{dr}{dT} \cdot \frac{1}{c}$ als Temperaturfunktion misst und

$$\frac{d\left(\frac{dr}{dT} \cdot \frac{1}{c}\right)}{dT}$$

erkennen lässt, dürfte auch über allotrope Umwandlungen Aufschlüsse geben.

Wenn wir nun speziell das Zink betrachten, so ist sein eigenartiges Verhalten beim Erhitzen schon längst aufgefallen. Hobson und Sylvester (1805) haben wohl zuerst die Beobachtung gemacht, dass das Zink bei 150° sehr plastisch ist, aber oberhalb 200° derartig spröde wird, dass es im Mörser zerstossen werden kann. Benedicks[1]) erblickt hierin einen deutlichen Hinweis auf eine allotrope Umwandlung. Die Zunahme der Plastizität sei normalerweise zu erwarten, da die Plastizität allgemein mit steigender Temperatur wächst, aber das Wiederauftreten der Sprödigkeit müsse man auf eine allotrope Umwandlung zurückführen. Auch der Temperaturverlauf anderer mechanischer Konstanten, wie des Torsionsmoduls, ist anomal[2]). Benedicks nahm nun eine Widerstandskurve auf und fand in der Tat in Zink

[1]) Metallurgie **7**, 531 (1910).
[2]) Koch und Dannecker, Ann. d. Physik **47**. 197 (1915).

puriss. Merck einen Knickpunkt bei etwa 170°. Dagegen konnte Werner[1]) in einer späteren Arbeit keine Anomalie bei dieser Temperatur finden, weder in der Abkühlungskurve noch im elektrischen Widerstande, noch im thermoelektrischen Verhalten. Benedicks und Arpi[2]) machten dann neue Widerstandsmessungen und kamen zu dem Resultat, nur chemisch nicht ganz reines Zink zeige einen Umwandlungspunkt, sehr reines Zink (Kahlbaum 1911) gebe keinerlei Anomalie. Zusammenfassend kann man wohl sagen, dass ein sicherer Nachweis eines Umwandlungspunktes zwischen 100 und 200° noch aussteht.

Auch unsere Messungen von $\frac{\alpha}{c}$ vermögen einen solchen Nachweis nicht zu erbringen. Vielleicht kommt die Anomalie der mechanischen Eigenschaften erst in noch höheren Differentialquotienten der elektrischen und thermischen Grössen zum Vorschein. Die höheren Temperaturkoeffizienten der spezifischen Wärme stehen ja auch mit mechanischen Eigenschaften in engem Zusammenhange.

Zusammenfassung.

Die Methode beruht auf folgendem Prinzip. Ein dünner Metalldraht wird im Vakuum auf konstante Temperatur erhitzt, dann eine bestimmte elektrische Energie zugeführt, und die bewirkte Temperaturerhöhung durch Messung des Widerstandes vor und unmittelbar nach dem Erhitzen ermittelt. Auf die Wärmeverluste infolge Strahlung und Leitung wird durch nochmalige Widerstandsmessung kurze Zeit nach dem Heizversuch geschlossen. Nach einer zweiten Methode wird ein Versuchsdraht, der auf Zimmertemperatur bleibt, von demselben Strom durchflossen und die Differenz der relativen Widerstandsänderungen gemessen. Die zur Berechnung der spezifischen Wärme nötige Kenntnis des Temperaturkoeffizienten des Widerstands wird durch Widerstandsmessungen des Versuchsdrahtes bei verschiedenen Temperaturen gewonnen.

Für die wahre spezifische Wärme von gezogenem Zink (Hartmann & Braun) ergibt sich

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **83**, 275 (1913).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **88**, 237 (1914).

Grad	c
5	0·0921
18	0·0927
90	0·0942
120	0·0953
150	0·0963
165	0·0969
180	0·0974
200	0·0983
225	0·0992

Die Temperaturfunktion zeigt zwischen 0 und 225° keine Anomalie. Harte und weiche Drähte geben dieselben Resultate, auch schnell und langsam gekühlte Drähte zeigen keine Differenzen.

Leipzig, März 1924.

Abhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeit von deren Temperatur und chemischer Struktur.

Von

J. J. Saslawsky.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 7. 24.)

Den wahren Ausdehnungskoeffizienten β der Flüssigkeit bringt man gewöhnlich durch die Grösse

$$\beta = \frac{1}{v_0} \cdot \frac{dv}{dt} \tag{1}$$

zum Ausdruck, wo v_0 das Volumen der Flüssigkeit bei 0° und v das Volumen bei der Temperatur t bedeutet.

Aber in vielen Beziehungen ist die Grösse

$$\beta = \frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dt} \tag{2}$$

bequemer, welche in gegenwärtiger Zeit immer mehr als Charakteristik der thermischen Ausdehnung der Flüssigkeiten angewandt wird.

In der Praxis zeigte sich im allgemeinen als möglich, das Volumen V der Flüssigkeit durch die empirische Formel

$$V = V_0(1 + at + bt^2 + ct^3 + \cdots) \tag{3}$$

in den Temperaturgrenzen von 0° bis zum Siedepunkte der Flüssigkeit bei normalem Drucke zum Ausdruck zu bringen. Die Konstanten $a, b, c \ldots$ haben für verschiedene Flüssigkeiten sehr verschiedene Bedeutungen und es gibt keine Möglichkeit, irgend eine einfache Beziehung zwischen diesen Zahlen und der chemischen Zusammensetzung der Flüssigkeit ausfindig zu machen.

Daher ist das Bestreben vieler Gelehrten, diese Formel (3) durch eine andere, mit weniger Konstanten oder nach Möglichkeit durch eine auf irgendwelche theoretische Betrachtung begründete oder durch ihre Einfachheit sich auszeichnende zu ersetzen, verständlich. Der Versuch, die Formel des Typus

$$V = e^{at}, \tag{4}$$

wo die Konstante a für jede Flüssigkeit verschieden anzuwenden ist, hatte überhaupt keinen Erfolg, da diese krass mit den Erfahrungsdaten auseinandergeht.

Bedeutend bessere Resultate werden durch die Anwendung der bekannten Mendelejeffschen Formel[1]) erreicht. Hier kann man für den Wert β folgende Resultate ziehen

$$\beta = \frac{1}{v_0} \cdot \frac{dv}{dt} = \frac{k}{(1 - kt)^2}, \tag{5}$$

wo k eine von der Temperatur unabhängige Konstante darstellt und nach Mendelejeff für einzelne Flüssigkeiten in den Grenzen von 0·00080 bis 0·00155 schwankt (in Wirklichkeit ist die Amplitude der Schwankungen bedeutend grösser). Die Mendelejeffsche Formel gab Anlass zu einer reichen Literatur (M. Avenarius[2]), Heilborn[3]), W. Herz[4]), Jüptner[5]), D. Konowalow[6]), Krajewitsch[7]), Luther[8]), Walden[9]), und andere), wobei es sich zeigte, dass schon nahe der Siedetemperatur und oberhalb derselben die Konstanz von k aufhört und die Ausdehnung schneller vor sich geht als es von der Formel verlangt wird.

Im Jahre 1912 haben Davies[10]) und Oswald[11]) gleichzeitig gezeigt, dass für die Flüssigkeiten, welche der Regel von Mathias folgen, angenommen werden kann:

$$\beta = \frac{1}{2T_k - T}, \tag{6}$$

---

[1]) Chem. Ber. **17**, 129 (1884); Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **16**, 1 (1884); Journ. Chem. Soc. **45**, 126 (1884).

[2]) Journ. d. russ. phys. chem. Ges., phys. Abt. **16**, 4 (1884).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 579 (1890); **7**, 375 (1891).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 632 (1913).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 355 (1908); **73**, 173, 343 (1910); **80**, 299 (1912).

[6]) Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **23**, 599 (1891).

[7]) Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **19**, II, 5 (1887).

[8]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 524 (1893).

[9]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 129 (1908).

[10]) Phil. Mag. (6), **23**, 657 (1912).

[11]) Compt. rend. **154**, 61 (1912).

wo T_k absolute kritische Temperatur. Leider wird die Anwendung dieser Formel mit der Steigerung der Temperatur immer weniger und weniger zufriedenstellend; weiter wird gezeigt werden, dass in einigen Fällen die durch diese Formel erhaltenen Resultate vollständig mit den Erfahrungsresultaten auseinandergehen.

Diese und andere wenig zufriedenstellende Versuche führten die meisten Gelehrten zum Schlusse, welchen wir mit den Worten von W. Herz formulieren[1]): „Das Volum der Flüssigkeiten ist wie das der Gase, durch Temperatur und Druck veränderlich. Aber während die Volumänderungen bei den Gasen unabhängig von ihrer chemischen Natur sind, sind bei den flüssigen Stoffen die Kompressibilität und die Temperaturausdehnungskoeffizienten individuelle Grössen."

Dennoch ist die Aufgabe unserer vorliegenden Arbeit gerade die Aufklärung dessen, dass scheinbar für einen bedeutenden Teil der Flüssigkeiten ihre Volumänderungen im Zusammenhange mit der Steigerung der Temperatur durchaus nicht mehr individuell sind, als bei den Gasen, und dass unabhängig von der chemischen Natur der Flüssigkeiten die Volumänderungen ihrerseits nahe im Einklang mit den einfachen Gesetzmässigkeiten stehen.

Wir gehen von der[2]) für alle Flüssigkeiten allgemeinen Form der Abhängigkeit aus:

$$\delta_t = \delta_k\left(1 + 2{\cdot}73\sqrt{\frac{T}{T_0}}\right), \tag{7}$$

wo $T_0 = 1{\cdot}05\,T_k$ (T_k absolute kritische Temperatur),
T = Beobachtungstemperatur, gezählt nach unten von T_0,
δ_t = Dichte bei Beobachtungstemperatur und
δ_k = kritische Dichte.

Wenn wir durch V_t das Volumen der Flüssigkeit bei der Beobachtungstemperatur und durch V_k das kritische Volumen bezeichnen, so erhalten wir aus der Gleichung (7):

$$\frac{1}{V_t} = \frac{1}{V_k}\left(1 + 2{\cdot}73\sqrt{\frac{T}{T_0}}\right), \tag{8}$$

woraus

$$V_t = \frac{V_k}{1 + 2{\cdot}73\sqrt{\frac{T}{T_0}}}. \tag{9}$$

---

[1]) Leitfaden der theoretischen Chemie 1923.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **109**, 111 (1924).

Weiter haben wir

$$\frac{dv}{dt} = \frac{-V_k \cdot \dfrac{2{\cdot}73}{2\sqrt{T}\cdot\sqrt{T_0}}}{\left(1+2{\cdot}73\sqrt{\dfrac{T}{T_0}}\right)^2} = \frac{-1{\cdot}365\,V_k}{\sqrt{T\cdot T_0}\left(1+2{\cdot}73\sqrt{\dfrac{T}{T_0}}\right)}. \qquad (10)$$

Schliesslich bekommen wir für $\beta = \frac{1}{V}\cdot\frac{dv}{dt}$:

$$\beta = \frac{1{\cdot}365}{\sqrt{T\,.\,T_0} + 2{\cdot}73\,T}. \qquad (11)$$

Die Gleichung (11) verbindet in sehr einfacher Weise den Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeit β mit der jeweiligen und der kritischen Flüssigkeitstemperatur. Weiter unten werden wir uns mit der Prüfung der Anwendbarkeit der Formel (11) für verschiedene Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen beschäftigen.

Da in der Literatur die dazu gehörigen Erfahrungsdaten für β bei Zimmertemperatur am leichtesten zu finden sind, so wollen wir unsere Untersuchungen bei dieser Temperatur ($+20°$) beginnen. Infolge bedeutender Unstimmigkeiten des Ziffernmaterials einzelner Experimentatoren wollen wir als allgemeine Regel nur die Resultate der neuesten Zeit anführen. Weiter werden wir unter $\beta_{20\,\mathrm{exp.}}$ den wahren kubischen Ausdehnungskoeffizienten bei 20°, und unter $\beta_{20\,\mathrm{ber.}}$ die aus der Formel (11) erhaltene Bedeutung für denselben Koeffizienten verstehen.

Die in der Tabelle 1 angeführten Resultate sind auf dem beigefügten Diagramm (Fig. 1) veranschaulicht. Die Werte für β werden längs der Ordinate, die der Temperatur $T_k - t$ (im gegebenen Falle $t = +20°$) längs der Abszisse zurückgelegt. Die Kurve entspricht dem geometrischen Ort der Punkte für die aus Formel (11) berechneten Werte β. Die experimentell gefundenen Bedeutungen $\beta_{\mathrm{exp.}}$ sind auf der Zeichnung durch Punkte ausgedrückt, wobei die diesen Punkten entsprechenden Zahlen die Nummern der einzelnen Flüssigkeiten in der Tabelle 1 bedeuten.

Man muss zugeben, dass die $\beta_{\mathrm{exp.}}$ entsprechenden Punkte auf dem Diagramm sehr interessant verteilt sind. Unter der theoretischen Kurve befinden sich alle in Tabelle 1 erwähnten Alkohole ohne Ausnahme und dabei nur diese allein! Alle anderen 54 Flüssigkeiten, ungeachtet ihrer grossen Unterschiede in der chemischen Konstitution gaben für

Tabelle 1.

Vergleichende Tabelle des Ausdehnungskoeffizienten des Versuchs $\beta_{20\,exp.}$ und der Berechnung $\beta_{20\,ber.}$ bei $+20°$ C.

Nr.	Name	T_k nach C.	$\beta_{20\,exp.} = 0{\cdot}00$	$\beta_{20\,ber.} = 0{\cdot}00$	Differ. in % %
1	Aceton C_3H_6O	234·4 Ga.	1487 Z.	1349	— 2·6
2	Äthylacetat $C_4H_8O_2$ . . .	250·1 Y.	1376 K.	1270	— 7·7
3	Äthyläther $C_4H_{10}O$ . . .	193·8 Y.	1656 P.	1608	— 2·9
4	Äthylbenzol C_8H_{10} . . .	346·4 A.	0961 W.	0936	— 2·6
5	Äthylbromid C_2H_5Br . .	236·0 Pw.	1418 P.	1340	— 5·5
6	Äthylchlorid C_2H_5Cl . . .	182·5 V.C.	1706 P.	1699	— 0·4
7	Äthylenchlorid $C_2H_4Cl_2$. .	288·4 N.	1161 P.	1112	— 4·2
8	Äthylformiat $C_3H_6O_2$ . .	235·3 Y.	1417 K.	1344	— 4·4
9	Äthylidenchlorid $C_2H_4Cl_2$.	250·0 N.	1321 P.	1271	— 3·8
10	Äthyljodid C_2H_5J	281·0 Gu.	1179 D.	1140	— 3·3
11	Äthylsulfid $C_4H_{10}S$ . . .	284·6 V.	1278 P.	1126	— 11·9
12	Äthylalkohol C_3H_6O . . .	271·9 N.	1049 Z.	1175	+ 12·0
13	Allylchlorid C_3H_5Cl . . .	240·7 Pw.	1475 Z.	1316	— 10·8
14	Amylacetat $C_7H_{14}O_2$ . . .	326·18 B.	1129 W.	0991	— 12·2
15	Amylalkohol $C_5H_{12}O$. . .	309·77 B.	0902 P.	1040	+ 15·3
16	Amylbromid $C_5H_{11}Br$ . .	307·0 Gu.	1102 P.	1049	— 4·8
17	Amylchlorid $C_5H_{11}Cl$ . .	279·0 Gu.	1208 P.	1146	— 5·1
18	Anilin C_6H_7N	425·65 G.M.	0858 W.	0771	— 10·1
19	Arsentrichlorid $AsCl_3$ . .	356·0 Gu.	1020 P.	0910	— 10·8
20	Benzol C_6H_6	288·5 Y.	1237 K.	1111	— 10·2
21	Brom Br_2	302·2 N.	1113 P.	1065	— 4·3
22	*n*-Buttersäure $C_4H_8O_2$ . .	354·74 B.	1063 P.	0916	— 13·8
23	*i*-Buttersäure $C_4H_8O_2$ . .	336·25 B.	1068 P.	0963	— 9·9
24	*n*-Butylalkohol $C_4H_{10}O$ . .	270·5 D.H.	0950 Z.	1181	+ 24·4
25	Chlorkohlenstoff CCl_4 . .	283·15 Y.	1236 P.	1134	— 8·3
26	Chloroform $CHCl_3$ . . .	262·9 K.R.	1273 P.	1212	— 4·8
27	Cymol $C_{10}H_{14}$	385·15 B.	0946 P.	0847	— 10·5
28	Diallyl C_6H_{10}	234·4 Pw.	1375 Z.	1349	— 1·9
29	Essigsäure $C_2H_4O_2$ . . .	321·6 Y.	1071 Z.	1004	— 6·3
30	*n*-Heptylalkohol $C_7H_{16}O$.	365·3 B.	0853 Z.	0891	+ 4·5
31	*i*-Hexan C_6H_{14}	234·8 Y.	1445 T.J.	1347	— 6·8
32	Methylacetat $C_3H_6O_2$ . .	233·7 Y.	1427 E.	1353	— 5·2
33	Methylalkohol CH_4O. . .	240·0 Y.	1199 K.	1320	+ 10·1
34	Methylbromid CH_3Br . .	194·0 Gu.	1684 P.	1607	— 4·6

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Name	T_k nach C.	$\beta_{20\,\text{exp.}} = 0{\cdot}00$	$\beta_{20\,\text{ber.}} = 0{\cdot}00$	Differ. in % %
35	Methylbutyrat $C_5H_{10}O_2$ . .	281·3 Y.	1234 E.	1139	— 7·7
36	Methyl-*i*-butyrat $C_5H_{10}O_2$.	267·55 Y.	1259 E.	1193	— 5·2
37	Methylformiat $C_2H_4O_2$ . .	214 Y.	1563 E.	1467	— 6·1
38	Methyljodid CH_3J. . . .	255·0 Gu.	1273 D.	1247	— 2·0
39	Methylpropionat $C_4H_8O_2$.	257·4 Y.	1304 E.	1236	— 5·2
40	Methylsulfid C_2H_6S . . .	231·29 V.	1439 T. J.	1367	— 5·0
41	Methylsulfocyanat C_2H_3NS	324·0 Gu.	1034 P.	0997	— 3·6
42	*n*-Oktylalkohol $C_8H_{18}O$ . .	385·46 B.	0839 Z.	0846	+ 0·8
43	*n*-Pentan C_5H_{12}	197·2 Y.	1608 H. R.	1582	— 1·6
44	*i*-Pentan C_5H_{12}	187·8 Y.	1680 T. J.	1655	— 1·5
45	Perchloräthylen C_2Cl_2 . .	333·0 Gu.	1035 P.	0971	— 6·1
46	Phosphortribromid PBr_3 .	441 Gu.	0868 P.	0745	— 14·2
47	Phosphortrichlorid PCl_3 .	285·5 Pw.	1154 P.	1123	— 2·7
48	Propionsäure $C_3H_6O_2$ . .	339 V.	1102 Z.	0956	— 13·2
49	*n*-Propylalkohol C_3H_8O. .	263·7 Y.	0956 Z.	1208	+ 26·4
50	*i*-Propylalkohol C_3H_8O . .	243·47 B.	1094 Z.	1332	+ 21·7
51	*n*-Propylchlorid C_3H_7Cl. .	230·05 Bt.	1447 Z.	1372	— 5·2
52	Schwefelkohlenstoff CS_2 .	279·6 Ga.	1202 H.	1144	— 4·8
53	Siliciumtetrabromid $SiBr_4$.	383.0 Gu.	0983 P.	0852	— 13·3
54	Siliciumtetrachlorid $SiCl_4$.	230·0 M.	1430 P.	1375	— 3·8
55	Terpentinöl $C_{10}H_{16}$ . . .	376·0 Gu.	0973 K.	0867	— 10·9
56	Titantetrachlorid $TiCl_4$ . .	358·0 Gu.	0998 P.	0908	— 9·0
57	Toluol C_7H_8	320·6 A.	1099 L.	1008	— 8·3
58	Trimethylcarbinol $C_4H_{10}O$.	234·9 Pw.	1023 T. J.	1346	+ 31·5
59	*n*-Valeriansäure $C_5H_{10}O_2$.	378·87 B.	1044 Z,	0861	— 14·2
60	*o*-Xylol C_8H_{10}	362·95 B.	0973 Pn.	0896	— 7·9
61	*m*-Xylol C_8H_{10}.	349·0 B.	0994 Pn.	0930	— 6·4
62	*p*-Xylol C_8H_{10}	348·5 B.	1011 Pn.	0931	— 7·9
63	Zinntetrachlorid $SnCl_4$ . .	318·7 Y.	1178 P.	1013	— 14·0

Bemerkung. In der angeführten Tabelle bedeuten:

A. = Altschul, B. = Brown, Bt. = Berthoud, D. = Dobriner, D.H. = DeHeen, E. = Elsässer, G. = Guldberg, Ga. = Galitzine, G. M. = Guye u. Mallet, H. = Hirn, H. R. = Hoffmann u. Rothe, K. = Kopp, K. R. = Kuenen u. Robson, L. = Luginin, M. = Mendelejew, N. = Nadejdine, P. = Pierre, Pn. = Pinette, Pw. = Pawlewsky, T. J. = Thorpe u. Jones, V. = Vespignani, V. C. = Vincent u. Chappius, W. = Wieger, Y. = Young, Z. = Zander.

$\beta_{exp.}$ in allen Fällen grössere Werte als die berechneten und dabei verhältnismässig gering abweichend von den letzteren[1]).

Scheinbar zeigen bei den betrachteten Bedingungen nur einzeln dastehende Gruppen chemischer Verbindungen (bei uns z. B. Alkohole) bedeutende Abweichung von der Gesetzmässigkeit (dabei ein- und desselben Charakters); der grösste Teil der Substanzen zeigt in seinen Volumänderungen gute Übereinstimmung mit den Forderungen der erwähnten Gesetzmässigkeit (einige Abweichungen werden unvermeidlich durch Ungenauigkeit bei Experimentalbestimmungen $\beta_{exp.}$ und besonders T_k bedingt).

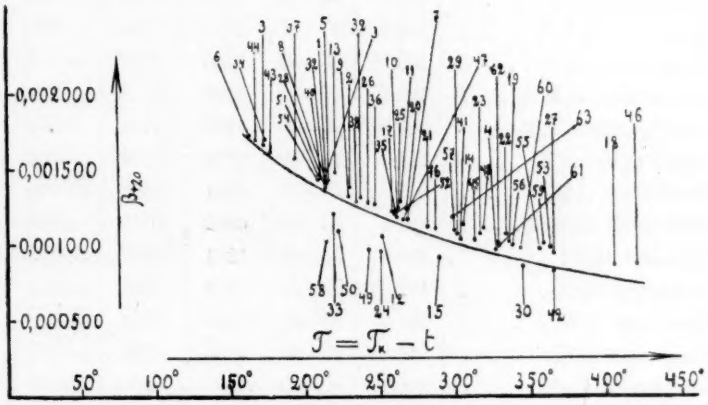


Fig. 1.
Diagramm zur Tabelle 1. Experimentell und durch Berechnung gefundene Werte β bei $t = +20°$ C.

Das eben Gesagte wird noch stärker durch die Tabelle 2 unterstrichen. Hier werden die Werte $\beta_{exp.}$ und $\beta_{ber.}$ bei $+40°$ C. verglichen, wobei $\beta_{exp.}$ als mittlerer Wert im Intervall von 20—40° (die Grenzen dieses Intervalls sind in der Tabelle angegeben) nicht im Vergleich zum Volumen bei 0° C., sondern bei $+40°$ berechnet ist. Es muß noch bemerkt werden, dass alle Daten für $\beta_{exp.}$ in dieser Arbeit ausnahmslos nach den Experimentaldaten von Young (1910) berechnet

[1]) Hier muss man aber bemerken, dass die Bedeutungen für $\beta_{exp.}$ zu dem Volumen bei 0° gehören, und die Bedeutungen für $\beta_{ber.}$ zu dem bei $+20°$ C.; wir haben hier nicht die entsprechenden unbedeutenden Korrekturen eingeführt, da wir einerseits nicht für angebracht hielten, originales Ziffernmaterial bedeutender Gelehrter zu korrigieren, andererseits ändert sich der allgemeine Charakter des aufgezeichneten Bildes durchaus nicht irgendwie erheblich.

Tabelle 2.

Vergleichende Tabelle des Ausdehnungskoeffizienten des Versuchs $\beta_{40\,exp.}$ (nach Young) und der Berechnung $\beta_{40\,ber.}$ bei $t = +40°$ C.

Nr.	Name	$T_k - t$	$\beta_{exp.}$		$\beta_{40\,ber.}$	Differenz	
			Intervall	Mittelw. 0·00		abs. 0·000	in % %
1	Äthylacetat $C_4H_8O_2$ . . .	210·1	20—60	1418	1358	— 060	— 4·2
2	Äthyläther $C_4H_{10}O$ . . .	153·8	30—50	1849	1754	— 095	— 5·1
3	Äthylalkohol C_2H_6O . . .	203·1	30—50	1146	1397	+ 251	+ 21·9
4	Äthylformiat $C_3H_6O_2$ . .	195·3	20—60	1498	1443	— 055	— 3·7
5	Äthylproprionat $C_5H_{10}O_2$.	232·9	20—60	1329	1245	— 084	— 6·3
6	Benzol C_6H_6	248·5	20—60	1262	1178	— 084	— 6·6
7	Brombenzol C_6H_5Br . . .	357	20—60	0914	0858	— 056	— 6·1
8	Chlorbenzol C_6H_5Cl . . .	319·2	20—60	0982	0948	— 034	— 3·5
9	Di-*i*-butyl C_8H_{18}	236·8	20—60	1264	1227	— 037	— 2·9
10	Di-*i*-propyl C_6H_{14}. . . .	187·35	30—50	1454	1498	— 040	+ 2·7
11	Essigsäure $C_2H_4O_2$ . . .	281·6	30—50	1055	1058	+ 003	+ 0·3
12	Fluorbenzol C_6H_5F . . .	246·55	20—60	1204	1186	— 018	— 1·5
13	*n*-Heptan C_7H_{16}	226·85	30—50	1290	1273	— 017	— 1·3
14	Cyklohexan C_6H_{12} . . .	240	0—80	1255	1213	— 042	— 3·3
15	*n*-Hexan C_6H_{14}.	194·8	30—50	1458	1446	— 012	— 0·8
16	Jodbenzol C_6H_5J	408	20—60	0842	0762	— 080	— 9·5
17	Methylacetat $C_3H_6O_2$ . .	193·7	20—60	1482	1453	— 029	— 2·0
18	Methylalkohol CH_4O. . .	200	30—50	1131	1415	+ 284	+ 25·0
19	Methylbutyrat $C_5H_{10}O_2$ . .	241·3	20—60	1281	1208	— 073	— 5·7
20	Methyl-*i*-butyrat $C_5H_{10}O_2$.	227·55	20—60	1325	1270	— 055	— 4·2
21	Methylformiat $C_2H_4O_2$ . .	174	30—50	1609	1587	— 022	— 1·4
22	Methylpropionat $C_4H_8O_2$.	217·4	20—60	1363	1320	— 043	— 3·2
23	*n*-Oktan C_8H_{18}.	256·2	20—60	1195	1147	— 048	— 4·0
24	*n*-Pentan C_5H_{12}	157·2	30—50	1716	1723	+ 007	+ 0·4
25	*i*-Pentan C_5H_{12}	147·8	30—50	1762	1811	+ 049	+ 2·8
26	Propylacetat $C_5H_{10}O_2$ . .	236·2	20—60	1296	1230	— 066	— 5·1
27	Propylalkohol C_3H_8O . .	223·7	20—60	1063	1288	+ 225	+ 21·2
28	Propylformiat $C_4H_8O_2$ . .	224·85	20—60	1331	1283	— 048	— 3·6
29	Tetrachlorkohlenstoff CCl_4.	243·15	20—60	1244	1200	— 044	— 3·5
30	Zinntetrachlorid $SnCl_4$ . .	278·7	20—60	1185	1067	— 118	— 10·0

sind. Das wurde nicht allein kraft hoher anerkannter Autorität der Arbeiten von Young getan, sondern auch aus Bequemlichkeit der Vergleichung, da die Experimentaldaten verschiedener Gelehrter und dazu noch die verschiedenen angewandten Methoden natürlicherweise an Missstimmigkeit leiden. Es braucht nicht erwähnt zu werden, dass in den vorliegenden und folgenden Tabellen wir ohne Ausnahme alle uns bekannten Resultate der Arbeiten von Young benutzt haben.

Diese Tabelle ist durch entsprechende Diagramme (Fig. 2) illustriert. Auch hier nehmen die Alkohole eine scharf auffallende besondere Stellung von allen anderen Flüssigkeiten ein, indem sie einen zu

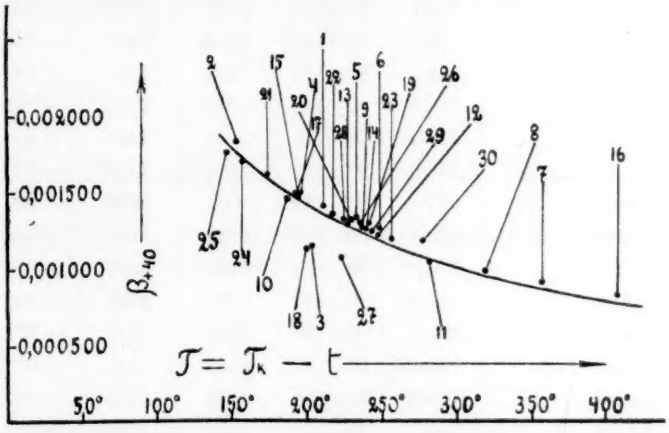


Fig. 2.
Diagramm zur Tabelle 2. Experimentell und durch Berechnung gefundene Werte β bei $t = +40°$ C.

kleinen Wert für $\beta_{exp.}$ ergeben. Entgegengesetzt stimmt $\beta_{exp.}$ für alle anderen Flüssigkeiten im allgemeinen mit $\beta_{ber.}$ genügend überein.

Das zur Tabelle 3 gehörende Diagramm (Fig. 3) zeigt wiederum die sehr gute Übereinstimmung der Experimentalresultate und der durch Rechnung erhaltenen für alle Flüssigkeiten auch bei + 100° C. recht klar. Wie früher stehen nur die Alkohole getrennt, indem sie zu kleine Werte für $\beta_{exp.}$ ergeben.

Aus dem die vorliegende Tabelle 4 illustrierenden Diagramm (Fig. 4) geht es klar hervor, dass bei + 140° C. von den uns betrachteten Flüssigkeiten nur Methylalkohol nach seinem Werte β von dem berechneten verhältnismässig beträchtlich abweicht. Die anderen zwei Alkohole zeigen in ihren Eigenschaften wie alle anderen Flüssigkeiten eine gute Übereinstimmung mit der Gesetzmässigkeit (11).

Tabelle 3.

Vergleichende Tabelle des Ausdehnungskoeffizienten des Versuchs $\beta_{100\ exp.}$ (nach Young) und die Berechnung $\beta_{100\ ber.}$ bei $t = +100°$ C.

Nr.	Name	$T_k - t$	$\beta_{exp.}$		$\beta_{100\ ber.}$	Differenz	
			Intervall	Mittelw. 0·00		abs. 0·000	in % %
1	Äthylacetat	150·1	90—110	1766	1723	— 043	— 2·4
2	Äthyläther	93·8	90—110	2534	2440	— 094	— 3·7
3	Äthylolkohol	143·1	90—110	1356	1787	+ 431	+ 31·8
4	Äthylformiat	135·3	90—110	1898	1866	— 032	— 1·7
5	Äthylpropionat . . .	172·9	90—110	1598	1542	— 056	— 3·5
6	Benzol	188·5	90—110	1465	1439	— 027	— 1·8
7	Brombenzol	297	80—120	1008	0986	— 022	— 2·2
8	Chlorbenzol	259·2	80—120	1126	1107	— 019	— 1·7
9	Di-*i*-butyl.	176·8	90—110	1484	1532	+ 048	+ 3·2
10	Di-*i*-propyl	127·35	90—110	1921	1953	+ 032	+ 1·7
11	Essigsäure	221·6	90—110	1224	1261	+ 037	+ 3·0
12	Fluorbenzol	186·55	90—110	1463	1451	— 012	— 0·8
13	*n*-Heptan	166·85	90—110	1560	1586	+ 026	+ 1·7
14	Cyklohexan	180	90—110	1485	1493	+ 008	+ 0·5
15	*n*-Hexan	134·8	90—110	1852	1870	+ 018	+ 1·0
16	Jodbenzol	348	90—110	0914	0858	— 055	— 6·0
17	Methylacetat	133·7	90—110	1911	1882	— 029	— 1·5
18	Methylalkohol . . .	140	90—110	1614	1818	+ 204	+ 12·6
19	Methylbutyrat . . .	181·3	80—120	1529	1485	— 044	— 2·9
20	Methyl-*i*-butyrat . .	167·55	90—110	1601	1583	— 018	— 1·1
21	Methylformiat . . .	114	90—110	2193	2122	— 071	— 3·2
22	Methylpropionat . . .	157·4	90—110	1701	1660	— 041	— 2·4
23	*n*-Oktan	196·2	90—110	1403	1393	— 010	— 0·7
24	*n*-Pentan	97·2	90—110	2374	2379	+ 005	+ 0·2
25	*i*-Pentan	87·2	90—110	2589	2556	— 033	— 1·3
26	Propylacetat	176·2	90—110	1563	1519	— 044	— 2·8
27	Propylalkohol . . .	163·7	90—110	1399	1610	+ 211	+ 15·1
28	Propylformiat . . .	164·85	90—110	1652	1601	— 051	— 3·1
29	Tetrachlorkohlenstoff .	183·15	90—110	1500	1473	— 027	— 1·8
30	Zinntetrachlorid . . .	218·7	80—120	1337	1275	— 062	— 4·6

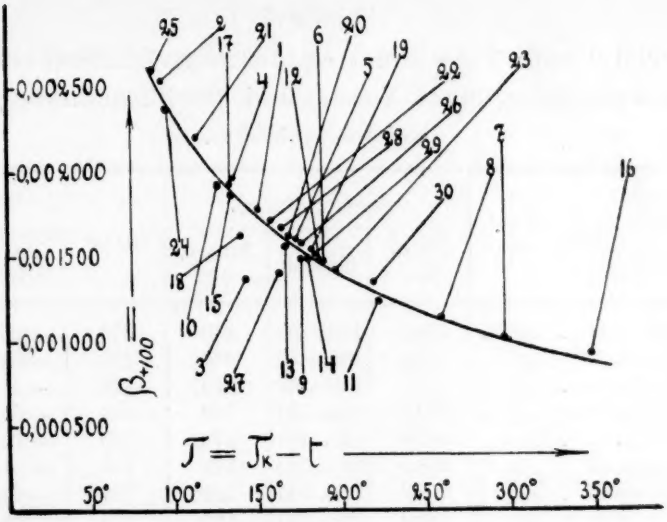


Fig. 3.
Diagramm zur Tabelle 3. Experimentell und durch Berechnung gefundene Werte β bei $t = +100°$ C.

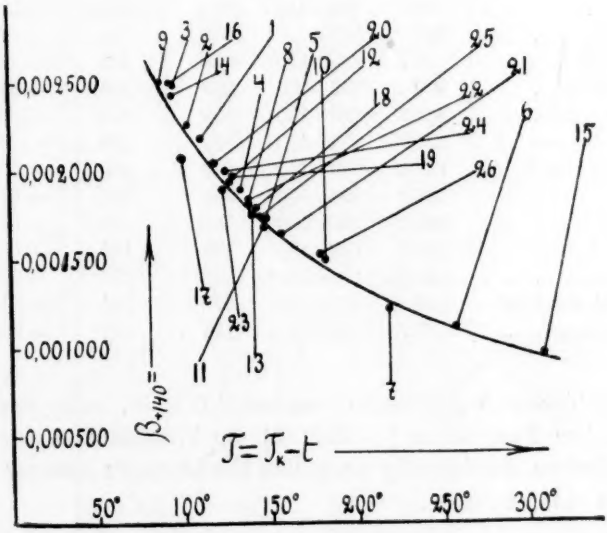


Fig. 4.
Diagramm zur Tabelle 4. Experimentell und durch Berechnung gefundene Werte β bei $t = +140°$ C.

Tabelle 4.

Vergleichende Tabelle des Ausdehnungskoeffizienten des Versuchs $\beta_{140\ exp.}$ (nach Young) und der Berechnung $\beta_{140\ ber.}$ bei $t = +140°$ C.

Nr.	Name	$T_k - t$	$\beta_{140\ exp.}$ Intervall	$\beta_{140\ exp.}$ Mittelw. 0·00	$\beta_{140\ ber.}$	Differenz abs. 0·000	Differenz in % %
1	Äthylacetat	110·1	130—150	218	212	— 06	— 2·8
2	Äthylalkohol	103·1	130—150	226	222	— 04	— 1·8
3	Äthylformiat	95·3	130—150	249	234	— 15	— 6·0
4	Äthylpropionat . . .	132·9	130—150	189	184	— 05	— 2·6
5	Benzol	148·5	130—150	173	170	— 03	— 1·7
6	Brombenzol	257	120—160	111	110	— 01	— 0·9
7	Chlorbenzol	219·2	130—150	122	125	+ 03	+ 2·5
8	Di-*i*-butyl	136·8	130—150	182	179	— 03	— 1·6
9	Di-*i*-propyl	87·35	130—150	250	248	— 02	— 0·8
10	Essigsäure	181·6	130—150	150	145	— 05	— 3·3
11	Fluorbenzol	146·55	130—150	169	171	+ 02	+ 1·2
12	*n*-Heptan	126·85	130—150	195	191	— 04	— 2·1
13	Cyklohexan	140	130—150	177	177	00	0·0
14	*n*-Hexan	94·8	130—150	243	235	— 08	— 3·3
15	Jodbenzol	308	120—160	096	094	— 02	— 2·1
16	Methylacetat	93·7	130—150	250	237	— 13	— 5·2
17	Methylalkohol . . .	100	130—150	207	226	+ 19	+ 9·2
18	Methylbutyrat . . .	141·3	130—150	179	176	— 03	— 1·7
19	Methyl-*i*-butyrat . .	127·55	130—150	197	190	— 07	— 3·5
20	Methylpropionat . . .	117·4	130—150	208	202	— 06	— 2·9
21	*n*-Oktan	156·2	130—150	164	163	— 01	— 0·6
22	Propylacetat	136·2	130—150	184	181	— 03	— 1·6
23	Propylalkohol . . .	123·7	130—150	185	194	+ 09	+ 4·8
24	Propylformiat . . .	124·85	130—150	200	193	— 07	— 3·5
25	Tetrachlorkohlenstoff .	143·15	130—150	173	174	+ 01	+ 0·6
26	Zinntetrachlorid . . .	178·7	130—150	153	147	— 06	— 3·9

Das zur Tabelle 5 gehörende Diagramm (Fig. 5), zeigt, dass selbst bei solch hoher Temperatur (+ 200° C.) die Flüssigkeiten der Grösse ihrer thermischen Ausdehnung nach den Forderungen unserer Gesetzmässigkeiten (11) genügen.

In Verbindung damit ist es interessant, zu bemerken, dass die im Anfang unserer Arbeit erwähnte von Davies und Oswald gegebene Formel (6) sich bei 200° durchaus nicht zufriedenstellend erweist.

Tabelle 5.

Vergleichende Tabelle des Ausdehnungskoeffizienten des Versuchs $\beta_{200\ exp.}$ (nach Young) und der Berechnung $\beta_{200\ ber.}$ bei $t = +200°$ C.

Nr.	Name	$T_k - t$	$\beta_{200\ exp.}$		$\beta_{200\ ber.}$ 0·00	Differenz	
			Intervall	Mittelw. 0·00		abs. 0·000	in % %
1	Benzol	88·5	190—210	247	235	— 12	— 4·8
2	Brombenzol	197	190—210	131	132	+ 01	+ 0·7
3	Chlorbenzol	159·2	190—210	154	156	+ 02	+ 1·3
4	Cyklohexan	80	190—210	259	251	— 08	— 3·1
5	Essigsäure	121·6	190—210	184	189	+ 05	+ 2·7
6	Fluorbenzol	86·55	190—210	246	239	— 07	— 2·8
7	Jodbenzol	248	190—210	101	110	+ 09	+ 9·0
8	Methylbutyrat . . .	81·3	190—210	265	248	— 17	— 6·4
9	*n*-Oktan	96·2	190—210	237	223	— 14	— 5·9
10	Tetrachlorkohlenstoff .	83·15	190—210	263	245	— 18	— 6·9
11	Zinntetrachlorid . . .	118·7	190—210	200	193	— 07	— 3·5

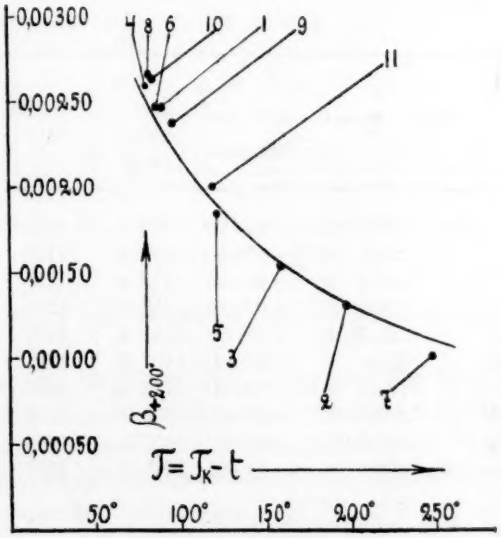


Fig. 5.

Diagramm zur Tabelle 5. Experimentell und durch Berechnung gefundene Werte β bei $t = +200°$ C.

Wollen wir als Beispiel für alle Substanzen aus der Tabelle 5 die nach der Formel (6) bei + 200° C. berechneten Resultate anführen; die Zahlen zeigen die Abweichungen von den Experimentaldaten in % %:

Benzol	— 37·6	Jodbenzol	+ 2·0
Brombenzol	— 11·5	Methylbutyrat . . .	— 40·4
Chlorbenzol	— 13·0	*n*-Oktan	— 36·2
Cyklohexan	— 34·7	Tetrachlorkohlenstoff .	— 40·2
Essigsäure	— 23·9	Zinntetrachlorid . . .	— 29·5
Fluorbenzol	— 37·0		

Zurückkehrend zur Untersuchung unserer Formel (11), müssen wir uns leider für die Temperaturen unter 0° C. der Experimentalresultate verschiedener Autoren bedienen, da die Daten von Young nur für die über 0° C. liegenden Temperaturen gegeben sind.

Tabelle 6.

Vergleichende Tabelle des Ausdehnungskoeffizienten des Versuchs $\beta_{-30\text{ exp.}}$ und der Berechnung $\beta_{-30\text{ ber.}}$ bei $t = -30°$ C.

Nr.	Name	$T_k - t$	$\beta_{-30\text{ exp.}}$ Intervall	$\beta_{-30\text{ exp.}}$ Mittelw. 0·00	$\beta_{-30\text{ ber.}}$ 0·00	Differenz abs. 0·000	Differenz in % %
1	Äthyläther	223·8 Y.	— 40—20	1379 S.	1335	— 044	— 3·2
2	Äthylalkohol . . .	273·1 Y.	— 40—20	1019 S.	1121	+ 102	+ 10·0
3	Ammoniak	162·5 Br.	— 35—25	1772 H.	1755	— 017	— 1·0
4	Chlor	174·0 P.	— 40—20	1613 P.	1657	+ 044	+ 2·7
5	Kohlendioxyd . . .	61·35 A.	— 40—20	3953 B.	3736	— 217	— 5·5
6	Methylalkohol . . .	270 Y.	— 40—20	1107 S.	1131	+ 024	+ 2·2
7	Methylchlorid . . .	173·2 Bm.	— 40—20	1736 B.	1663	— 073	— 4·2
8	*n*-Pentan	227·2 Y.	— 40—20	1389 S.	1317	— 072	— 5·2
9	Schwefeldioxyd . .	187·6 N.	— 40—20	1607 L.	1554	— 053	— 3·3
10	Schwefelkohlenstoff .	309·6 G.	— 40—20	1081 S.	1001	— 080	— 7·4

Bemerkung. Abgekürzte Bezeichnungen:

A. = Amagat, B. = Behn, Bm. = Baume, Br. = Berthoud, G. = Galitzine, H. = Holst, L. = Lange, N. = Niggli, P. = Pellaton, S. = Seitz u. Lechner, Y. = Young.

Das Diagramm in der Tabelle 6 zeigt deutlich (Fig. 6), dass sogar bei niedrigen Temperaturen (— 30° C.) unsere Gesetzmässigkeit (11) aufrecht erhalten bleibt. Charakteristisch ist es, dass obwohl die Bedeutungen $\beta_{exp.}$ für Äthyl- und Methylalkohol etwas niedriger sind als die entsprechenden Bedeutungen für $\beta_{ber.}$, dennoch der Unterschied

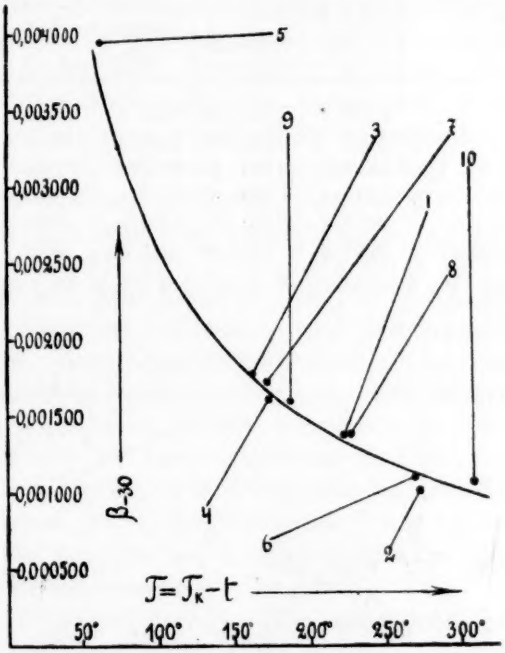


Fig. 6.

Diagramm zur Tabelle 6. Experimentell und durch Berechnung gefundene Werte β bei $t = -30°$ C.

bedeutend weniger bemerkbar ist, als bei höheren Temperaturen (von $+20°$ bis $+140°$).

Es genügt ein Blick auf das Diagramm (Fig. 7), um zum Schluss zu gelangen, dass obwohl allgemeine Übereinstimmung der Experimental- und Berechnungswerte auch hier konstatiert wird, in einzelnen Fällen aber ziemlich bedeutende Abweichungen vorhanden sind. Es ist schwer zu sagen, ob das im Einklang mit der Wirklichkeit steht, da Experimentaldaten bei solch niedrigen Temperaturen (80° bis 100° C. unter 0° C.) sehr wenig vorhanden sind und da die Arbeitsbedingungen für genaue Experimente sehr schwierig sind.

Tabelle 7.

Vergleichende Tabelle des Ausdehnungskoeffizienten des Versuchs $\beta_{-90\,\text{exp.}}$ und der Berechnung $\beta_{-90\,\text{ber.}}$ bei $t = -90°$ C.

Nr.	Name	$T_k - t$	$\beta_{-90\,\text{exp.}}$ Intervall	$\beta_{-90\,\text{exp.}}$ Mittelw. 0·00	$\beta_{-90\,\text{ber.}}$ 0·00	Differenz abs. 0·000	Differenz in %
1	Äthyläther	283·8 Y.	— 100—80	1237 S.	1113	— 124	— 10·0
2	Äthylalkohol	333·1 Y.	— 100—80	1043 S.	0960	— 083	— 8·0
3	Chlor	234·0 P.	— 100—80	1299 P.	1326	+ 027	+ 2·1
4	Methylalkohol . . .	330 Y.	— 100—80	1143 S.	0967	— 176	— 15·4
5	n-Pentan	287·2 Y.	— 100—80	1262 S.	1101	— 161	— 12·7
6	Schwefelkohlenstoff .	369·6 G.	— 100—80	1031 S.	0873	— 158	— 15·3

Bemerkung. Die Abkürzungen sind dieselben wie in der vorigen Tabelle.

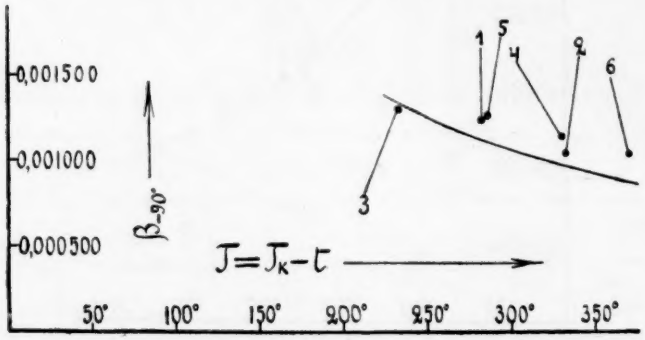


Fig. 7.

Diagramm zur Tabelle 7. Experimentell und durch Berechnung gefundene Werte β bei $t = -90°$ C.

Zum Schluss müssen wir uns noch mit der Frage von der Möglichkeit des Einflusses der chemischen Konstitution der Substanzen auf die Erscheinung ihrer thermischen Ausdehnung befassen. Mit dieser Frage beschäftigten sich viel im vorigen Jahrhundert Bogajewski[1] und Mendelejeff und später Walden und W. Herz.

Walden[2] schreibt über den Mendelejeffschen Ausdehnungsmodulus K (siehe Formel von Mendelejeff im Anfang dieses Artikels) folgendes:

[1] Mémoires de l'Academ. d. Science de St. Petersb. VIII. Serie, Vol. V, No. 13.

[2] Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 129 (1908).

„Da dieser Ausdehnungsmodulus von Flüssigkeit zu Flüssigkeit variiert, also von der Natur derselben abhängt, so wies schon Mendelejeff darauf hin, dass neben der physikalischen Bedeutung der Kenntnis des Modulus auch seine Erforschung vom chemischen Gesichtspunkt aus wertvoll werden könnte, um seine Abhängigkeit von der Konstitution und anderen Eigenschaften der Flüssigkeiten aufzuklären. Trotz der Jahrzehnte, die seit der Veröffentlichung der Untersuchung Mendelejeffs verflossen sind, und trotz des Hinweises auf die bestehende Lücke durch Ostwald[1]), ist bisher, soweit mir bekannt, keine Untersuchung erschienen, welche jene chemische Seite des Ausdehnungsmodulus an einzelnen charakteristischen Lösungs- und Ionisierungsmitteln einer Prüfung unterzogen hätte."

Walden selbst kam zur folgenden Ergänzung:

„Fragen wir nun weiter nach einem Zusammenhang dieses Ausdehnungsmodulus K mit der chemischen Konstitution und dem Molekulargewicht. Zur besseren Übersicht haben wir in der Tabelle die verschiedenen Solventien und ihre Ausdehnungsmoduln zusammengefasst. Beim Durchmustern dieser Daten lässt sich leider keine enge Beziehung zwischen der Konstitution und den K-Werten erkennen. Im allgemeinen können wir nur sagen, dass gerade die Körper mit Hydroxyl- und Carboxylgruppen die kleinsten Ausdehnungsmoduln besitzen, während umgekehrt die Ester und Äther hohe K-Werte aufweisen. Ebenso wirkt die Anwesenheit und Anreicherung von Benzolresten (und aromatischen Ringen) deutlich erniedrigend auf die Grösse des Ausdehnungsmodulus . . .

Das Molekulargewicht weist ebenfalls keinen deutlichen Zusammenhang mit den K-Werten auf . . .

Nur im allgemeinen lässt sich sagen, dass der zunehmenden Komplexität der Molekeln eine Abnahme des Ausdehnungsmodulus parallel zu gehen scheint; gerade die kohlenstoffreichen, ringförmigen Verbindungen, deren Molekeln aus vielen Atomen zusammengesetzt sind, zeichnen sich durch niedrige K-Werte aus."

Walden führt dort eine interessante Erklärung für den letzten Umstand bei:

„Die den Flüssigkeiten zugefügte Wärme dient — neben der Erhöhung der lebendigen Kraft der Molekeln, sowie der Atome in den Molekeln — hauptsächlich zur Ausdehnung der Flüssigkeit; infolge der thermischen Ausdehnung werden die Molekeln voneinander entfernt,

[1]) Grundriss der allgemeinen Chemie, S. 97 (1899).

und die Wärme muss dabei gegen die Kohäsionskräfte eine gewisse Arbeit leisten. Bei assoziierten Flüssigkeiten kommt hierzu noch die Wärmewirkung, welche eine Spaltung der komplexen Molekeln in einfachere betrifft. Je geringer nun diese Molekularkräfte sind, um so grösser wird im allgemeinen die thermische Ausdehnung sein."

W. Herz[1]) seinerseits schreibt:

„Walden hat sich auch bemüht, zwischen den Konstanten K der Mendelejeffschen Gleichung und der chemischen Natur der Flüssigkeiten Beziehungen aufzufinden, wobei sich ihm aber als einzige Regelmässigkeit die ergab, dass bei zunehmender Komplexität der Molekeln eine Abnahme der Grösse von K stattzufinden scheint . . .

Als Regelmässigkeiten der K-Werte können genannt werden:

1. In homologen Reihen sinkt die Grösse von K mit steigendem Kohlenstoffgehalt.

2. Bei analogen Chlorverbindungen sinkt die Grösse von K mit steigendem Chlorgehalt.

3. Isoverbindungen haben einen höheren K-Wert als die normalen Isomeren.

4. Geometrisch isomere Verbindungen haben verschiedene K-Werte.

Satz 1 und 2 entsprechen der oben erwähnten Angabe von Walden . . .

Wenn man berücksichtigt, wie ich anfangs zitiert habe, dass die Mendelejeffsche Gleichung theoretisch genügend begründet ist, so wird man vielleicht geneigt sein, die geschilderten Abweichungen auf molekulare Verhältnisse zurückzuführen. Doch dürfte die genaue Deutung sehr schwierig sein, da sowohl assoziierte Flüssigkeiten wie die Alkohole als auch nichtassoziierte, wie z. B. das Benzol, der Formel in gleicher Weise folgen."

Auf Grund dieses vorausgesetzten Einflusses des Assoziationsprozesses auf die thermische Ausdehnung der Flüssigkeiten können wir unsererseits hinzufügen:

Nach Ramsay und Schields gehören zu den stark assoziierten Flüssigkeiten ohne Zweifel die Alkohole. Für diese haben wir gefunden, dass auf einem bedeutenden Temperaturintervall ihre Ausdehnungskoeffizient $\beta_{exp.}$ bedeutend geringer als $\beta_{ber.}$ ist. Somit entsteht natürlicherweise die Annahme, dass die Assoziation der Molekeln die Verringerung $\beta_{exp.}$ im Vergleich zu $\beta_{ber.}$ zur Folge habe. Aber auf einer Reihe zweifellos vom Standpunkte Ramsay und Schields

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 632 (1913).

assoziierter Flüssigkeiten, beobachten wir buchstäblich das Entgegengesetzte.

Wir wollen als Beispiel zwei Flüssigkeiten anführen, deren Dichten von Walden untersucht worden sind, und deren kritische Temperaturen mit gewisser Bestimmtheit bekannt sind. Die Ausdehnungskoeffizienten $\beta_{exp.}$ sind als Mittelwerte im Intervalle von 0° bis + 50° C. und $\beta_{ber.}$ bei + 25° C. nach der Formel (11) angegeben. T_k ist nach Ter Gazarian.

Nr.	Name	T_k	$\beta_{exp.} = 0{\cdot}00$	$\beta_{ber.} = 0{\cdot}00$	Differenz	
					abs. 0·00	in % %
1	Acetonitril CH_3CN .	274·74	1385	1181	— 0204	— 14·7
2	Propionitril C_2H_5CN .	291·20	1297	1118	— 0179	— 13·8

Hier können wir noch (Tabelle 1 und 2) Methylformiat, Äthylacetat und Äthylpropionat hinzufügen. Und alle diese als assoziiert betrachteten Flüssigkeiten weisen im Gegensatz zu den Alkoholen $\beta_{exp.}$ grösser als $\beta_{ber.}$ auf. Ungeachtet der annähernden Genauigkeit in einzelnen Fällen der hier angeführten T_k, kann man wohl kaum diese Regelmässigkeit einem einfachen Zufalle zuschreiben.

Und daher sind wir persönlich geneigt, anzunehmen, dass als Grundlage der eigentümlichen Abweichungen dieser oder jener Flüssigkeitsgruppen von den einfachen Gesetzen der Ausdehnung, kaum wohl die Assoziation der Molekeln angenommen werden kann; wahrscheinlicher werden diese Anomalien durch Besonderheiten der chemischen Zusammensetzung und Struktur hervorgerufen.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit ist folgendes ausgedrückt:

1. Ausgehend von der von uns gefundenen für alle Flüssigkeiten gemeinsamen Abhängigkeit:

$$\delta_t = \delta_k\left(1 + 2{\cdot}73\sqrt{\frac{T}{T_0}}\right)$$

wo $T_0 = 1{\cdot}05\, T_k$ (T_k absolute kritische Temperatur), T = Beobachtungstemperatur, gezählt nach unten von T_0, δ_t = Dichte bei Beobachtungstemperatur und δ_k = kritische Dichte, haben wir mathematisch für den Flüssigkeitsausdehnungskoeffizienten β folgende Formel gefunden:

$$\beta = \frac{1{\cdot}363}{\sqrt{T_0\, T} + 2{\cdot}73\, T}.$$

2. Diese Formel ist durch Versuchsdaten für eine Reihe von Flüssigkeiten bei folgenden Temperaturen: $-90°$, $-30°$, $+20°$, $+40°$, $+100°$, $+140°$, $+200°$ C. geprüft worden. Dabei stellte es sich heraus, dass die meisten Flüssigkeiten erfahrungsgemäss gefundene Werte β besitzen, welche den berechneten sehr nahe stehen. Nur einige im chemischen Sinne streng getrennte Gruppen von Verbindungen zeigten gesetzmässige Abweichungen von unserer Formel (z. B. in den von uns untersuchten Fällen: Alkohole).

3. Kraft des Angeführten kann man wohl kaum, im allgemeinen gesagt, den Ausdehnungskoeffizienten als eine individuelle Eigenschaft der gegebenen Flüssigkeit betrachten. Für die meisten Flüssigkeiten ist β eine einfache Funktion der kritischen und Beobachtungstemperatur. Daher ist es als Charakteristik der Flüssigkeit zweckmässiger, nicht auf die absolute Grösse ihres Ausdehnungskoeffizienten auf die gegebene Temperatur hinzuweisen, sondern auf den Charakter und die Grösse der Abweichung ihrer thermischen Ausdehnung vom normalen Lauf derselben.

4. Aus der angeführten Abhängigkeit β von der Temperatur folgt, dass beim Vergleich einer Reihe normal sich ausdehnender Flüssigkeiten bei beliebiger konstanter Temperatur unter sich, einem jeden relativ grösseren Werte β ein relativ kleinerer Wert der kritischen Temperatur entspricht.

Andererseits hat jede ideale normalerweise sich ausdehnende Flüssigkeit bei absoluten Nullpunkte ($T = T_0$) einen minimalen Wert $\beta = \frac{1{\cdot}365}{3{\cdot}73\, T_0}$ und bei der kritischen Temperatur einen maximalen Wert, wenn β sich einem unendlich grossen Werte nähert, indem die Flüssigkeit in Dampf übergeht. Zwischen diesen Grenzwerten müssen sich reelle Werte β für beliebige Flüssigkeit bei beliebiger möglicher Temperatur befinden.

5. Abweichungen der Ausdehnung einiger Gruppen der Substanzen von der einfachen Gesetzmässigkeit können wohl kaum durch Assoziation der Flüssigkeitsmolekeln erklärt werden.

Iwanowo-Wosnjessjensk, Kabinet der allg. Chemie des Polytechn. Inst.
Juni 1924.

Über die Gleichrichterwirkung der Kontaktdetektoren.

Von

Iwan Stranski.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 7. 24.)

1. Kontaktdetektoren nennt man die Detektoren, welche aus zwei sich berührenden Leitern bestehen. Gewöhnlich ist der eine Leiter eine Platte, während man dem anderen zweckmässig die Form einer Spitze verleiht. Es hat sich herausgestellt[1]) (einzelne zweifelhafte Fälle ausgenommen), dass wenigstens der eine Leiter eine metallische Verbindung sein muss[2]).

Man hat den Grund der Detektorwirkung in der Gleichrichterwirkung gefunden und als Ort derselben die Berührungsstelle[3]). Schickt man Gleichströme in beiden Richtungen, so bekommt man die asymmetrische Kurve in Fig. 1, bei welcher beide Äste von dem Ohmschen Gesetz abweichen. Dementsprechend[4]) wird ein Wechselstrom von der Beschaffenheit von Fig. 2a durch den Detektor in die Form von Fig. 2b umgewandelt.

[1]) Nach R. H. Goddard [zitiert nach W. Schottky, Zeitschr. f. Physik **14**, 99 (1923)] sind auch die Detektoren, bestehend nur aus Metallen, restlos auf denselben Typ zurückzuführen; das eine der Metalle ist beispielsweise als ein Oxyd anzusprechen. Solche Detektoren sprechen nicht an, wenn die Berührungsstellen im Vakuum oder in Gegenwart von indifferenten Gasen gebildet werden.

[2]) Weitere beschränkende Tatsachen werden später erwähnt.

[3]) Es sei hier auf A. Székely de Doba, Wien. Ber., Naturw. Abt. IIa, 719 (1918) verwiesen, wo sich auch eine sorgfältige Literatur- und Detektorkombination-Zusammenstellung vorfindet; ferner G. Hoffmann, Physik. Zeitschr. **22**, 422 (1921).

[4]) Vgl. R. Ettenreich, Physik. Zeitschr. **21**, 208 (1920).

Über die Ursache der Gleichrichterwirkung ist man noch im unklaren. Zuerst ist wohl die Thermostromtheorie aufgetaucht. Obwohl schon von Braun als nicht hinreichend erkannt, ist ihr der Boden erst vor wenigen Jahren entzogen worden.

Der Berührungsort zwischen Spitze und Fläche ist eine Stelle von relativ grosser Stromdichte. Daher wird er beim Wechselstromdurchgang eine nicht konstante doch ständig höhere Temperatur als die andere Zuleitung haben. Der dadurch hervorgerufene Thermostrom überlagert sich und als Resultat erhalten wir überwiegende Intensität in Richtung des Thermostromes.

Es ist gefunden worden, dass der Thermostrom oft die entgegengesetzte Richtung[1]) wie der gleichgerichtete Strom besitzt. Ettenreich[2]) hat festgestellt, dass die Detektoren noch Schwingungen von

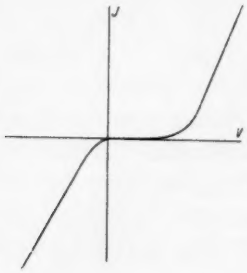


Fig. 1.

Fig. 2.

der Dauer von 10^{-7} Sek. wiedergeben auch ohne merkbare Änderung der Detektorwirkung. Da für solche Zeitintervalle der Thermostrom annähernd konstant sein dürfte, so spricht der Befund entscheidend gegen die Thermostromtheorie.

Als eine zweite Möglichkeit, die Erscheinungen zu deuten, entstand die sogenannte elektrochemische Theorie[3]). Viele Vorgänge bei den Detektoren zeigen tatsächlich eine merkwürdige Analogie zu den Vorgängen, von denen sie den Namen entliehen hat. Der Strom in der einen Richtung soll teilweise kompensiert werden durch Auftreten eines Polarisationsstromes. Entsprechende Spannungen sind nicht gemessen worden[4]) oder da, wo man solche nachweisen kann, sind die

[1]) L. W. Austin, Physik. Zeitschr. **9**, 253 (1908).
[2]) Loc. cit.
[3]) A. Szèkely de Doba, loc. cit.; M. I. Huizinga, Physik. Zeitschr. **21**, 91 (1920).
[4]) Rohmann, Physik. Zeitschr. **21**, 700 (1920); G. Hoffmann, loc. cit.

Bedingungen schon gänzlich verändert. Der Befund von Ettenreich, nämlich dass die Detektorwirkung durch Steigerung der Frequenz nicht leidet, spricht auch dagegen. Die Wasserhaut, deren Existenz für die Theorie wesentlich ist, ist sicherlich weit über 100° nicht mehr vorhanden und es gibt Fälle, wo die Detektoren noch bei viel höherer Temperatur gut ansprechen[1]). Es ist ausserdem noch zu erwägen, ob die dünne, so widerstandsfähige Wasserhaut überhaupt noch als Flüssigkeit zu betrachten ist.

Der Gedanke, dass die Verhältnisse eher denen einer Elektronen- oder Gasröhre ähneln, liegt nahe[2]).

Somit gelangen wir zur dritten Deutung, der elektronentheoretischen. Ihre wesentlichen Züge sind in letzter Zeit von Schottky[3]) geprägt worden, nachdem schon viele Forscher[4]) sich klar waren, dass keine andere Möglichkeit vorhanden ist. Es wird der Begriff Übergangsarbeit der Elektronen von einem Leiter in einem anderen ausgebildet. Diese Arbeit fällt verschieden in beiden Richtungen aus und hängt ausserdem noch stark ab von der Spannung und dem Abstande beider Leiter voneinander. Der geistreiche Gedankengang scheint plausibel und die erzielten Übereinstimmungen sind ermutigend. So denkt sich Schottky den Vorgang beispielsweise bei einem *PbS*-Detektor[5]) folgendermassen: Die Spitze berührt nur die Schwefelatome und diese verhindern das direkte Berühren mit der leitenden Komponente des Kristalls, den *Pb*-Atomen. Welche Richtung dabei die bevorzugte sein muss, ist nicht ohne weiteres ersichtlich, doch müsste sie immer dieselbe Richtung bei einer bestimmten Detektorkombination beibehalten. Mit dieser spezialisierten Vorstellung steht jedenfalls die Erfahrung in Widerspruch; es sind bei fast jedem Detektortyp Stellen aufzufinden, bei denen der gleichgerichtete Strom die entgegengesetzte Richtung des normal vorkommenden hat. Die Annahme, dass die Schwefel- (oder Sauerstoff- usw.) Atome in dem Kristallgitter nur als Verdünnungsmittel der eigentlichen Leiterteilchen (Metallatome oder -ionen) wirken und auf der Oberfläche die Rolle eines dünnen Abstandhüters erfüllen, scheint mir nicht gerechtfertigt zu sein.

---

[1]) F. Luchsinger, Physik. Zeitschr. **22**, 487 (1921).

[2]) Es sei hier noch auf eine Art Kondensatorentheorie von F. Streintz und A. Vesely, Physik. Zeitschr. **21**, 44 (1920) verwiesen.

[3]) Loc. cit., S. 63.

[4]) G. Hoffmann, loc. cit.; P. Lertes, Die drahtlose Telegraphie und Telephonie, Dresden und Leipzig 1923, S. 101.

[5]) Siehe auch A. Günther-Schultze, Verh. d. D. Physik. Ges. 3. Reihe **5**, 16 (1924).

Es ist auch nicht ersichtlich, wie man mit dieser Anschauung die Tatsache verbinden kann, dass die auftretenden Komponenten der Detektorkristalle sich beschränken auf solche Metalle, die eine grosse Variation der Wertigkeit aufweisen und auf solche Metalloide, die fast ausschliesslich der Sauerstoffgruppe angehören.

Im folgenden ist der Versuch gemacht, eine Deutung von einem etwas anderen Standpunkt zu geben.

2. Es sei zunächst eine Betrachtung eines elementaren Systems, bestehend aus einem Anion und einem Kation, vorausgeschickt.

Die Energie dieses Systems besteht nach Kossel[1])-Born[2]) aus der geleisteten Arbeit gegen die Abstossungskräfte, vermindert um die durch die einfache Coulombsche Anziehungskraft geleistete Arbeit. Bekannterweise stellt man dies graphisch besonders übersichtlich dar, wenn man als Abszisse die gegenseitige Entfernung der Ionenmittelpunkte und als Ordinate die potentielle Energie φ wählt. (Fig. 4.)

Fig. 3.

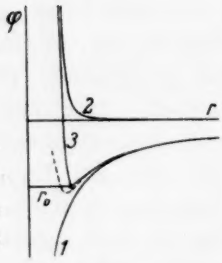


Fig. 4.

Die Kurve 1 in der Figur zeigt die Abnahme der Energie des Systems mit abnehmender Entfernung. Die Anziehungskraft ist bei einwertigen Ionen gleich $-\frac{e^2}{r^2}$. Die Arbeit, die diese Kraft bis zur Entfernung r_0 leistet, ist gleich

$$\int_{\infty}^{r_0} \frac{e^2}{r^2}\, dr = -\frac{e^2}{r_0}\,.$$

Die Kurve 2 zeigt die Zunahme der Energie durch die Überwindung der Abstossungskraft, die umgekehrt proportional einer höheren Potenz (n) von r ist. Entsprechend gilt hier

$$k\frac{1}{r^n} \quad \text{und} \quad -\int_{\infty}^{r_0} k\frac{1}{r^n}\, dr = c\,\frac{1}{r_0^n - 1}\,.$$

Die Superposition von beiden Wirkungen ergibt Kurve 3. Das in letzterer vorkommende Minimum des Energieinhaltes des Systems gibt den Abstand r_0, die Entfernung beider Ionenmittelpunkte voneinander im Gleichgewichtszustande, an.

Diese Betrachtungsweise gilt nur für den Fall starrer Ionen. Ziehen wir in Betracht, dass die Ionen während der Annäherung Ver-

[1]) Ann. d. Physik **49**, 229 (1916).

[2]) Der Aufbau der Materie, Berlin 1922, S. 65.

änderungen unterliegen, so ändert sich das Bild beträchtlich und zwar desto mehr, je kleiner der Abstand wird. Die Energie des Systems kann hierbei nur kleiner ausfallen, als die auf starrer Grundlage berechnete[1]) und dementsprechend würde der Anstieg von Kurve 3 nach links immer mehr von der abgebildeten abweichen. (In Fig. 4 ist dem mit der gestrichelten Kurve Rechnung getragen.)

Das Verdienst, aus diesem Gesichtspunkt ein grosses Gebiet von Erscheinungen zusammengefasst und geklärt zu haben, gebührt vorwiegend K. Fajans und seinen Mitarbeitern[2]).

Jedes Atom erfährt durch seine Nachbarn Veränderungen, die desto grösser sein werden, je näher diese (als Träger des elektrischen Feldes) sich befinden und je deformierbarer das Atom selbst ist. Man kann nun die Deformierbarkeit auf das Atomvolumen zurückführen. Die Deformierbarkeit ist um so grösser, je grösser das Atomvolumen ist. Sie wird deswegen für Anionen viel grösser sein als für Kationen, und für analoge Ionen oder Atome im periodischen System von oben nach unten zunehmen.

Bei einer heteropolaren Verbindung wird die Deformation hauptsächlich an dem Anion stattfinden. Die Rolle des Kations dagegen besteht wesentlich darin, zu deformieren und nicht deformiert zu werden. Seine deformierende Wirkung wird nun um so grösser sein, je grösser die Ladung ist. Bei den Kationen kommt jedoch noch ein Umstand zur Geltung. Während wir bei den einfachen Anionen stets auf Achterschalen stossen, kommen bei den Kationen auch andere (mit höherer Aussenelektronenzahl), die sogenannten Schwermetallionen, in Betracht. Wie K. Fajans und K. F. Herzfeld[3]) zunächst qualitativ zeigen konnten, ist die Entfernung zwischen den Ionen einer Verbindung, in welcher das Kation von einem Schwermetall geliefert ist, kleiner, als wenn das Kation Edelgasbau hat, und es ist daher zu erwarten, dass die von der Gesamtladung des Kations hervorgerufene Deformation im ersten Fall grösser ausfallen wird als im zweiten

Wir können mit Fajans weiter annehmen, dass die ursprünglich heteropolare Verbindung mit fortschreitender Deformation in eine homöopolare übergeht, die dadurch von der heteropolaren Verbindung unterschieden ist, dass die Zahl der auf die einzelnen Atome ent-

---

[1]) Beim *HCl* hat dies F. Haber gezeigt, Verh. d. D. physik. Ges. **21**, 750 (1919).

[2]) Naturwissenschaften **11**, 165 (1923); K. Fajans und O. Hassel, Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 495 (1923); K. Fajans und G. Joos, Zeitschr. f. Physik **23**, 1 (1924). Ferner C. A. Knorr, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **129**, 109 (1923).

[3]) Zeitschr. f. Physik **2**, 309 (1920).

fallenden Elektronen zu der Zahl derselben im neutralen Zustande der Atome zurückkehrt [1]). Abgesehen von der Gesamtladung muss man bei der Wirkung der Ionen aufeinander die Anordnung der Elektronenhüllen berücksichtigen. Während die Gesamtladung des Kations eine Anziehung der Elektronen der Anionenhülle bewirkt, wirkt die Kationenhülle in entgegengesetztem Sinne. Auch die Deformation infolge dieser Kraft wird bei den Anionen grösser sein. Die Deformation des Anions infolge der Gesamtladung des Kations wird, wie schon erwähnt, zunehmen mit steigender Ladung und abnehmendem Kationvolumen. Die Deformation durch die Elektronenhülle des Kations wird umgekehrt steigen mit zunehmendem Kationvolumen, also von rechts nach links und von oben nach unten im periodischen System. Der extreme Fall wird erreicht beim Hinaustreten von Elektronen aus dem Anion, die noch im Bereich des Moleküls verbleiben — eine Art homöopolarer Zustand — oder sich aus ihm entfernen — Übergang in einen elektronenärmeren Zustand unter Elektronenemission.

Kehren wir zu unserem heteropolaren Molekülmodell von Fig. 3 zurück. Sein Zustand ist gegeben durch die Bedingung, dass der Energieinhalt einem Minimum entspricht. Mit der Aussage „heteropolares Molekülmodell" wird weiter nichts besagt, als dass es, sich selbst überlassen, einen heteropolaren Zustand erstrebt. Führen wir dem System Energie von aussen zu, etwa durch Zusammendrücken, so ändert sich das Bild. Die Energie des Systems wird sich vergrössern, entsprechend dem Verlauf von Kurve 3 in Fig. 4 links vom Minimum, wenn auch (wegen der Deformation) langsamer (etwa längs der gestrichelten). Jetzt kann es eintreten, dass ein homöopolarer Zustand einem kleineren Energieinhalt entspricht und das System erleidet eine Umwandlung. Ob die Umwandlung beim homöopolaren Zustande stehen bleibt oder weiter bis zur Elektronenemission geht, hängt von der Grösse der Überschussenergie und den Eigenschaften des Systems ab. Wenn ein Zustand erreicht worden ist, der nahe an einem solchen Übergangspunkt liegt, doch noch unterhalb desselben ist, so würde es noch einer angebbaren Energiemenge bedürfen, um die Umwandlung hervorzurufen. Diese erforderliche Energie kann jedoch beliebig klein gemacht werden, wenn wir nur nahe genug an diesen Punkt herankommen: wenn wir das System empfindlich machen.

Die Berechtigung solcher Überlegungen sei an den Alkali- und Erdalkalioxyden erprobt. Diese zeichnen sich vor allen andern Oxyden

[1]) Nach der Auffassung von K. Fajans wird in einer heteropolaren Verbindung während der Deformation ein Elektron vom Anion allmählich zum Kation herübergezogen.

durch eine besonders hohe Elektronenemission aus, die mit der Temperatur stark ansteigt. Da mit steigender Temperatur die kürzesten Abstände zwischen zwei Atomen, infolge der Zunahme der Amplituden, trotz der thermischen Ausdehnung abnehmen, so ergibt sich auch, dass die zeitweise auftretende gegenseitige Deformation der Atome mit der Temperatur stark anwachsen muss. Die Alkali- und Erdalkalioxyde sind Ionenverbindungen, und die Annäherung zwingt das Anion, seine Elektronen teilweise wegzuschleudern[1]). Dass die Deformation hier hauptsächlich durch die Elektronenhülle des Kations verursacht wird, ersieht man auch daraus, dass die Elektronenemission z. B. der Oxyde der Alkali- und Erdalkalimetalle von oben nach unten im periodischen System zunimmt und für die Alkali- stärker als für die Erdalkalioxyde ist. Gerade die Alkali- und Erdalkaliionen haben Edelgasbau und die damit verbundene grösste Abstossungskraft. Erzwungene homöopolare Übergänge hätten wir demzufolge am ehesten bei den Schwermetallverbindungen zu erwarten.

Dass ein System von 2 Elektroden, von denen die eine aus Erdalkalioxyden oder -sulfiden besteht, bei höherer Temperatur einen Gleichrichter darstellt, ist in allen sogenannten Oxydkathodenröhren praktisch ausgenützt. Es liegt sehr nahe, die hier über die Alkalioxyde gemachten Überlegungen auf die Kristalldetektoren anzuwenden. Ob es sich bei diesen um prinzipiell denselben Vorgang handelt: Austreten eines Elektrons von Seiten des Anions und anschliessend Regenerierung des Moleküls von Seiten des Kations, ist deshalb eben zweifelhaft, da die Detektorkristalle alle den Schwermetallverbindungen angehören. Und wir haben schon gesagt, dass am ehesten gerade hier statt des Elektronenaustritts homöopolare Bindung zu erwarten ist. Ausserdem ist in Betracht zu ziehen, dass wir auch mit einem prinzipiellen Unterschied zu rechnen haben wegen der bekannten Tatsache, dass die Alkali- und Erdalkalimetalle in ihrer elektrischen Leitfähigkeit grössenordnungsmässig völlig den Leitfähigkeiten der *Cu*- bzw. *Zn*-Reihe entsprechen[2]). Hingegen sind die Elektronenemissionen der Oxyde derselben grundverschieden. Nach dem schon Gesagten ist dies wohl zu verstehen. In den Oxyden ist es das Sauerstoffion, welches unter dem Einflusse der Kationenhüllen Elektronen emittiert. Die Elektronenhüllen der Schwermetallionen haben aber eine geringere Abstossungskraft.

---

[1]) So wird die Elektronenemission als Funktion der Entfernung zwischen Anion und Kation gegeben. (Die weitere Verwertung dieses Falles wird in einer späteren Veröffentlichung behandelt werden.)

[2]) F. Simon, Zeitschr. f. physik. Chemie **109**, 139 (1924).

Es ist klar, dass ein heteropolares Molekül einen Gleichrichter darstellt, wenn es befähigt ist, in einen elektronenärmeren Zustand überzugehen (falls man nicht die sehr unwahrscheinliche Annahme machen will, dass alle Richtungen für das vom Anion austretende Elektron gleich wahrscheinlich sind). Es hat entschieden Zweck, zu untersuchen, ob der Übergang in den homöopolaren Zustand ebenfalls als ein gleichrichtender Vorgang zu betrachten ist. Im folgenden ist der Versuch gemacht, dies zu klären.

3. Kehren wir wiederum zu unserem Molekülmodell von Fig. 3 zurück, und denken wir es uns wiederum nahe unter einen homöopolaren Zustand versetzt. Die noch dazu fehlende Energiemenge können wir auf elektrischem Wege hinzufügen. Das können wir auf zwei Arten ausführen. Wir können die Spannung so anlegen, dass das System „geladen" wird (Fig. 5a), wir können sie auch umgekehrt anlegen (Fig. 5b).

Zuerst müssen wir uns klar darüber sein, wie wir uns den homöopolaren Zustand vorstellen wollen. Das ist um so wichtiger, da es ganz bestimmt nicht möglich ist, alle Fälle in einem einheitlichen Schema unterzubringen. Oben ist die Vorstellung bevorzugt worden, dass bei der homöopolaren Bindung der gemeinsamen Elektronen des Moleküls eine beide Atome umschlingende Bahn zukommt[1]). Bei dieser Vorstellung erübrigt sich ein genaues Eingehen, da der ganze Vorgang ganz entsprechend dem bei der Elektronenemission verläuft. Diese Möglichkeit sei der des Überganges in einen elektronenärmeren Zustand angeschlossen.

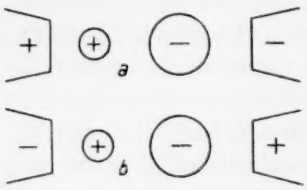


Fig. 5.

Stellen wir uns hingegen auf den Standpunkt von Fajans, so gilt folgende Überlegung:

Bei der ersten Art kommt nur ein Verschiebungsstrom zustande. Bei der zweiten Art kann die Umwandlung heteropolar in homöopolar nur auf Kosten eines Elektronentransportes von statten gehen: Das Anion gibt ein Elektron dem ihm benachbarten Leiter ab, das Kation nimmt ein Elektron auf. Bei der ersten Art ist das Ergebnis während der Dauer der Spannung ein stabiles System. Bei der zweiten ein labiles, das sofort in den heteropolaren Zustand zurückkehrt, wobei das System für Wiederholungen frisch disponiert ist. Die Energie-

[1]) Vgl. C. A. Knorr, loc. cit.

differenz geht dabei in Joulesche Wärme über. Die Stromstärke, die bei der ersten Art nur bei wechselndem Strom vorhanden ist, wird mit der Frequenz wachsen. Bei der zweiten Art wird sie unabhängig davon sein. Solange die Frequenz klein gegenüber der Dauer eines Vorganges von der Art 2 ist, kommt die Stromstärke von der ersten Art gar nicht in Frage. Aus den Versuchen von Ettenreich können wir schliessen, dass die Dauer einer Umwandlung weniger als 10^{-7} Sek. beträgt[1]). Vorläufig ist auch noch gar nicht in Betracht gezogen worden, ob die zur Umwandlung nötige Spannung beider Arten gleich oder verschieden ausfällt.

Ohne eine Entscheidung zwischen den beiden diskutierten Möglichkeiten einer Gleichrichterwirkung (Übergang in einen homöopolaren oder in einen elektronenärmeren Zustand) schon jetzt zu treffen, begnügen wir uns, das Gemeinsame beider zu betonen. Bei beiden Möglichkeiten ist das Entscheidende das Vorhandensein eines Richtungseffektes, der bei beiden gleich ausfällt. Das Elektron verlässt in beiden Fällen das Anion und wird von der Seite des Kations nachgeliefert. Der für beide Möglichkeiten charakteristische Richtungseffekt ist mit dem Molekülmodell aufs engste verbunden, und daher ist diese ganze Auffassung prinzipiell verschieden von einer Auffassung, die nur mit einer Atomart rechnet.

4. Es sei noch auf folgende Erscheinungen hingewiesen, deren Eintreffen beim Empfindlichmachen eines heteropolaren Molekülmodells zu erwarten ist. Da das Empfindlichmachen eben durch Zusammendrücken durchgeführt wird, ist es klar, was für eine entscheidende Rolle dem Druck zufällt[2]). Da der Druck nun wiederum nur durch Atome (des Zuleiters) übertragen wird, sind Komplikationen möglich, die gewöhnlich darin bestehen werden, dass anstatt eines Elektrons aus dem Anion das ganze Anion abgespalten wird, was zu Umgruppierungen und Gleichrichterumkehrungen führen muss. Dabei spielt die Materialfestigkeit (Gitterfestigkeit) ebenfalls eine erhebliche Rolle.

Wir wollen aus praktischen Gründen den letzten Vorgang, bei dem anstatt eines Elektrons ein Anion abgespalten wird, als „Elektrolyse“ kennzeichnen. Als Gegensatz zur Elektrolyse nennen wir den

[1]) Man nimmt für die Verweilszeit eines angeregten Atomes Zeiten von der Grössenordnung von 10^{-8} Sek. an.

[2]) Die Temperaturwirkung ist hier nicht berücksichtigt worden. Man kann sie auch in der Druckwirkung unterbringen, da die Schwingungszahlen der Wärmeschwingungen von viel höherer Grössenordnung sind als die der elektrischen Wellen.

Vorgang, bei dem nur Elektronen überspringen, „metallische Leitung". (Es sei hier dahingestellt, inwiefern diese der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle entspricht.) Der Unterschied zwischen beiden Arten des Elektrizitätstransportes ist formal gross. Während es bei der metallischen Leitung nur zu einer Änderung der Bindung im Molekül kommt, bringt die Elektrolyse eine Umgruppierung, einen Wechsel in der gegenseitigen Zugehörigkeit der Atome.

Wollen wir die elektrolytische Leitung, das Überspringen des Anions von einem Metallatom zum anderen (die Zuleitung) als den Vorgang des Stromüberganges betrachten, so ist dies prinzipiell dasselbe, wie wenn wir nur zwei Metallatome haben, zwischen denen ein Elektron überspringt. Das allein Massgebende wird die Differenz der Elektronenaffinitäten beider Metallatome sein. Mit einem Unterschied jedoch: das Elektron wird nachgeliefert, das Anion nicht oder bei weitem nicht in dem Masse. Der Fall ist ähnlich der Schottkyschen Betrachtungsweise zu behandeln.

Wenn wir auch in der Empfindlichmachung ein Mittel in der Hand haben, um prinzipiell jede heteropolare Verbindung zu einem empfindlichen Gleichrichter zu machen, so sind wir durch viele Umstände gezwungen, uns auf solche heteropolaren Systeme zu beschränken, die an und für sich so weit deformiert sind, dass sie keiner grossen Empfindlichmachung mehr bedürfen.

Als Detektorsubstanzen kommen, wie schon erwähnt, nur Schwermetallverbindungen vor. Es treten nämlich *Ag*, *Au*, *Cu*, *Fe*, *Hg*, *Mn*, *Ni*, *Pb*, *Sb*, (*Si*), *Sn*, *Ti*, hauptsächlich als Oxyde, Sulfide, Selenide, Telluride auf. Vielleicht wirft der hier vertretene Standpunkt auf die Tatsache, dass alle Anionen der Sauerstoffreihe angehören, etwas mehr Licht. Die Halogenide bewähren sich nicht, da die bei ihnen vorkommenden Deformationen zu gering sind. Die Nitride sind anscheinend schon homöopolare Verbindungen[1]). Dazwischen als Übergang liegt die Sauerstoffreihe.

5. Wir gehen jetzt von der Betrachtung eines Molekularsystems zu einem Kristall über. An den Überlegungen ist keine prinzipielle Veränderung durchzuführen, sie müssen nur den neuen Verhältnissen angepasst werden.

Aus dem heteropolaren Molekülmodell wird ein aus Ionen aufgebauter Kristall. Aus den Zuleitungen wird die eine eine Metall-

[1]) H. Ott, Zeitschr. f. physik **22**, 201 (1924) findet, dass das *AlN* ein Atomgitter besitzt.

oder Graphitspitze, die andere, die nicht besonders zu betrachtende, mit Staniol umwickelte oder verkupferte Seite des Kristalles.

Richten wir unsere Aufmerksamkeit auf die verschiedenen Möglichkeiten, die beim Wechseln der Berührungsstelle zwischen Kristallplatte und Spitze zu erwarten sind. Es gibt drei Möglichkeiten: Die Spitze kommt hauptsächlich mit Kationen in Berührung. Der bevorzugte Strom wird die Richtung Kristall → Spitze haben. Die Spitze kommt hauptsächlich mit Anionen in Berührung. Der bevorzugte Strom wird die Richtung Spitze → Kristall haben. Die Spitze kommt in Berührung sowohl mit Kationen wie auch mit Anionen. Dies ist der Fall, wenn die Stelle sich als nicht gut ansprechend erweist.

Während das Auftreten dieser drei Fälle sehr leicht zu bewirken ist, könnten wir ausserdem erwarten, dass aus Stabilitätsgründen sich auch mit der Änderung des Druckes, mit welchem die Spitze auf der Kristallplatte lastet, die Richtung des gleichgerichteten Stromes ändert. Die Deutung der hier wiedergegebenen Beobachtungen von Streintz und Vesely[1]) an einem Arsenkies ($FeAsS$)-Detektor müsste von diesem Standpunkt versucht werden:

Nr.	27	28	29	30	31
U	0·11	0·018	−0·0092	0·0	0·0

Druckzunahme →

Hier ist

$$U = \frac{J_1 - J_2}{J_1}.$$

J_1 bedeutet die Stromstärke bei gegebener Spannung in der einen Richtung, J_2 in der anderen.

Es ist auch ohne weiteres ersichtlich, dass die Wahrscheinlichkeit, eine gut ansprechende Stelle ausfindig zu machen, mit der Kleinheit der Berührungsstelle zunehmen muss. Die Wahrscheinlichkeit, dass die mit Stanniol umwickelte Kristallfläche gleichrichtend wirkt, ist null bis auf Effekte zweiter Ordnung.

Ebenso muss es Flächen geben, die vorzüglich Gleichrichterstellen abgeben müssen, Flächen, die aus der Beschaffenheit des Gitters abzuleiten sind. Sollte sich dies bestätigen, so würde es jedenfalls umgekehrt einen Anhaltspunkt mehr geben beim Beurteilen des Gitters eines Kristalls, der sich als Detektor verwenden lässt.

Die Auseinandersetzung mit der Frage nach dem Grunde der Abweichungen der Kurve, abgebildet in Fig. 1, von dem Ohmschen Ge-

[1]) Loc. cit., S. 48.

setz, steht im engsten Zusammenhang mit den Fragen: Wie bei einem Molekülmodell von Fig. 5 die Stromstärke von der Spannung und dem Abstande zwischen Molekül und Zuleitung abhängt[1]). Es ist klar, wenn auch im einzelnen noch ungelöst, dass die Stromstärke mit der Spannung anwachsen und mit der Entfernung zurückgehen muss. Die Vorgänge, dargestellt durch Fig. 1, stellen eine Summe vieler solcher Einzel-

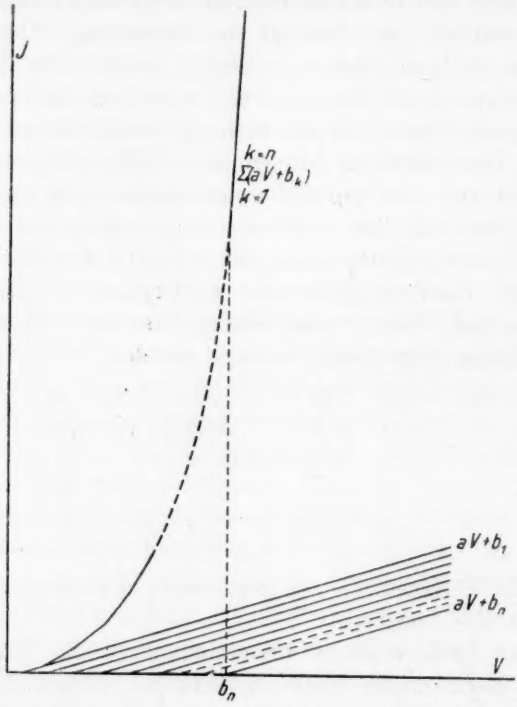


Fig. 6.

vorgänge (n) vor, gegeben durch die Grösse der Berührungsfläche. Für den einfachen Fall, dass die erste Abhängigkeit linear ist, erhalten wir den Ausdruck

$$\sum J = \sum_{\substack{a_1 = f(x_1);\ b_1 = \varphi(x_1) \\ a_n = f(x_n);\ b_n = \varphi(x_n)}} (a_k V + b_k)$$

für $a_k V + b_k \geqq 0$, wo x die Entfernung bedeutet. Für die weitere Vereinfachung, dass die Konstanten a_k alle denselben Wert haben, gibt Fig. 6 ein Bild. Nachdem auch die letzte in Frage kommende (n-te) Strecke angesprochen hat, verläuft die Kurve linear weiter.

[1]) Vgl. auch W. Schottky, loc. cit.

6. Wenn man zu grösseren Stromstärken und also Spannungen übergeht, als es bei dem Radioempfang üblich ist, wird das Bild komplizierter, da ausser diesem Vorgang noch andere merklich mitspielen und die Übersicht erschweren.

Es wurde schon erwähnt, dass statt eines Elektrons ein Ion überspringen kann, und es wurde dieser Vorgang mit Elektrolyse gekennzeichnet, da der Stromübergang mit einer Umgruppierung und Atomverschiebung zustande kommt. Nach einem solchen Übergang ist stets zu erwarten, dass der gleichgerichtete Strom seine Richtung umkehren wird. Auf einen Kristalldetektor übertragen, würde das heissen, dass jeder Strom, wenn er die Umgruppierung bewirken kann, seine eigene Richtung als bevorzugte Stromrichtung vernichtet und die entgegengesetzte Richtung verbessern muss. Das ist die bekannte Erscheinung von Verbesserung und Verschlechterung der Detektorwirkung durch Stromdurchgang. „Diese[1]) Erscheinungen sind für einen bestimmten Bereich der Stromstärke, wenn die am Detektor beobachtete Spannung 1 bis 2 Volt beträgt, am auffallendsten." „Bei[2]) näherer Untersuchung der Wirkung eines verschlechternden Stromes ergibt sich ein merkwürdiges Resultat: Schickt man verschlechternden Strom länger[3]) durch den Detektor, so wird dieser ruiniert; nach nochmaliger Belastung mit dem verschlechternden Strom erlangt er aber wieder geringe Wellenempfindlichkeit, doch hat der nun von ihm gelieferte Gleichstrom seine Richtung verkehrt." Das ist genau das, was nach unserer Auffassung zu erwarten war.

7. Zum Schluss sei nochmals Stellung genommen zu der Schottkyschen Auffassung und besonders zu seiner speziellen Auffassung von dem Vorgange bei den Kristalldetektoren. Man darf den Vorgang bei einem Kristall nicht so behandeln, als ob nur die Metallatome in Frage kommen. Ein Detektor, bestehend aus *PbS* als Kristall und Blei als Spitze, dürfte nämlich dann nicht ansprechen. Er tut es aber, ja sogar ein Detektor, bestehend aus *PbS* als Kristall mit *PbS* als Spitze spricht an. Die Erscheinung des Umschlagens des gleichgerichteten Stromes wurde in diesem Zusammenhang schon oben behandelt.

---

[1]) A. Székely de Doba, loc. cit. S. 745.

[2]) A. Székely de Doba, loc. cit. S. 750.

[3]) Verfasserin gibt an, dass die Stärke des Stromes nach dem Einschalten im allgemeinen langsam wächst. Es muss sich dabei gewiss um einen Druckfehler handeln, da nach eigenen Messungen der Strom gewöhnlich erst langsam, dann schnell und zum Schluss wieder sehr langsam zurückgeht.

Es ist ganz sicher möglich, die Schottkyschen Anschauungen in Einklang mit der hier vertretenen Ansicht zu bringen. Es kommt darauf hinaus, um bei der Schottkyschen anschaulichen Ausdrucksweise zu bleiben, ein Becken zu konstruieren, bei dem die Höhe des Randes überall gleich gross ist, jedoch der Rand selbst an verschiedenen Stellen verschieden geformt ist und sich so als verschieden nachgiebig äusseren Einflüssen gegenüber erweisen wird. Dabei wird es gewöhnlich viel wichtiger sein, an welchem Teil des Randes man angreift, als die Frage, wie hoch er ist.

8. Zusammenfassung. Die Gleichrichterwirkung der Kontaktdetektoren wird — auf Grund von Überlegungen über ein elementares heteropolares Molekülmodell — auf Umwandlungen in der Detektorsubstanz, die einen ausgesprochenen Richtungseffekt zeigen, zurückgeführt.

Mit Hilfe der ausgebildeten Vorstellung werden die Tatsachen, welche die Detektorforschung erbracht hat, zunächst qualitativ erklärt. Es wird damit auch die Elektronenemission der Alkali- und Erdalkalioxyde in Zusammenhang gebracht.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Fräulein Dr. Cl. von Simson und Herrn Dr. F. Simon für Rat und Beistand meinen besten Dank auszusprechen.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Die Metastabilität der Elemente und Verbindungen als Folge von Enantiotropie oder Monotropie. VIII.

Von

Ernst Cohen und W. D. Helderman.

(Eingegangen am 21. 7. 24.)

Einleitung.

In unserer vierten Abhandlung über den im Titel genannten Gegenstand[1]) haben wir nachgewiesen, dass Bridgmans Bestimmung der Volumänderung, welche bei 32·3° C. die Umwandlung des Ammoniumnitrats IV in III begleitet, mit einem Fehler von etwa 9% behaftet ist, und zwar infolge der hartnäckigen Verzögerungen, welche diese Umwandlung aufweist. Hiermit wurde quantitativ ein neuer Beweis erbracht, dass die physikalischen Konstanten der festen Stoffe, welche wir bisher kennen, sich häufig auf metastabile Gemische (unbekannter Zusammensetzung) der Modifikationen jener Stoffe beziehen.

Ausserdem wurde damals nochmals darauf hingewiesen, dass jenen Konstanten erst dann Bedeutung beizulegen ist, falls sie an den reinen Modifikationen bestimmt worden sind.

Es liegt auf der Hand, dass Konstanten, welche mittels solcher fehlerhaft bestimmten Werte ermittelt worden sind, ebenfalls falsch sind, wenn nicht eine zufällige Kompensation von experimentellen Fehlern eine Rolle gespielt hat.

Nun hat Bridgman[2]) in seiner obenerwähnten Arbeit mittels der von ihm selbst bestimmten Werte

$$\frac{dT}{dp} = 0{\cdot}0311 \frac{\text{Grad}}{\text{kg} \cdot \text{cm}^2}; \quad (v_{III} - v_{IV}) = 0{\cdot}02026 \frac{\text{ccm}}{\text{g}}$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **109**, 81 (1924).

[2]) Proc. Americ. Acad. of Arts and Sciences **51**, 581 (1916).

nach der Clausius-Clapeyronschen Gleichung

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(v_{III} - v_{IV})}{W}$$

für die Umwandlungswärme (W) III → IV beim Umwandlungspunkt 4·66 $\frac{\text{Grammkal.}}{\text{g}}$ gefunden.

Es erhebt sich nunmehr die Frage, ob diese Zahl richtig, oder ob dieselbe mit demselben Fehler behaftet ist, welcher sich in dem von Bridgman ermittelten Wert von $v_{III} - v_{IV}$ eingeschlichen hat. Im Zusammenhang mit der Art und Weise, in der er seine $\frac{dT}{dp}$-Bestimmungen ausführte[1]), liegt es auf der Hand, vorauszusetzen, dass diese letzteren genügend genau sind. Es erschien uns auf Grund des oben mitgeteilten notwendig, die genannte Umwandlungswärme neu zu bestimmen.

1. Zwar haben Bellati und Romanese für diese Umwandlungswärme seinerzeit[2]) den Wert 5·02 $\frac{\text{Grammkal.}}{\text{g}}$ gefunden, es fehlt indes die Sicherheit, dass diese Forscher die reinen Modifikationen III und IV in Händen gehabt haben, ja, aus ihren Mitteilungen über die Dichte der von ihnen verwendeten Präparate lässt sich heute der Schluss ziehen, dass auch sie mit metastabilen Gemischen gearbeitet haben. Ausserdem aber fordert das von ihnen befolgte Versuchsverfahren in mancher Hinsicht die Kritik heraus. Dasselbe war folgendes: zunächst ermittelten sie nach der thermometrischen Methode den Umwandlungspunkt. Beim Erwärmen ergab sich derselbe zu 35°, beim Abkühlen zu 31°. In ganz willkürlicher Weise setzen sie die Umwandlungstemperatur auf Grund dieser Ergebnisse auf 31°. Ferner ermittelten sie die mittlere spez. Wärme der Modifikation IV zwischen 0° und 26°. Zu diesem Zwecke brachten sie bekannte Mengen derselben in ein mit Terpentin gefülltes Kalorimeter und bestimmten die beim Abkühlen auftretende Wärmetönung. Sodann führten sie die nämlichen Manipulationen aus mit der Modifikation III in einem Temperaturintervall von 82° bis 31°. Dabei wurde das betreffende Salz von einer Temperatur oberhalb des Umwandlungspunktes bis auf eine solche unterhalb dieser Temperatur abgekühlt. Die so erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

---

[1]) Proc. Americ. Acad. of Arts and Sciences **51**, 581 (1916); Phys. Rev. **3**, 126 (1914); **6**, 1 (1915).

[2]) Atti del R. Instituto veneto (6) **4**, 1395 (1886); auch Il nuovo Cimento (3) **21**, 1 (1887).

Tabelle 1.

Versuchs-nummer	T	t	Q
1	0·05	24·79	10·00
2	0·17	25·79	10·28
3	0·18	26·13	10·76
4	39·99	27·10	9·95
5	39·84	25·74	10·13
6	78·3	27·55	23·04
7	80·9	27·00	24·58

Es ist hierin T die Anfangstemperatur, t die Endtemperatur des Salzes; Q ist die Wärmemenge, welche auftritt, falls 1 g des Salzes von der höheren Temperatur auf die niedrigere abgekühlt wird.

2. Bellati und Romanese leiteten hieraus auf graphischem Wege folgende Werte ab:

Mittlere spez. Wärme zwischen 0° und 31° für Modifikation IV: 0·407.
„ „ „ „ 31° „ 82·5° „ „ III: 0·355.
Umwandlungswärme III→IV bei 31°: 5·02 Grammkal. pro Gramm NH_4NO_3.

Wir fanden durch Rechnung aus obiger Tabelle:

Aus Versuch 1: Mittlere spez. Wärme IV: 0·404
„ „ 2: „ „ „ IV: 0·401 } Mittel 0·407.
„ „ 3: „ „ „ IV: 0·415

Die Abweichungen zwischen den verschiedenen Versuchen sind demnach nicht unbedeutend.

Die Berechnung liefert ferner:

Mittlere spez. Wärme III: 0·356.
Umwandlungswärme III → IV: 4·99 Grammkal. pro Gramm NH_4NO_3.

Die Bedenken gegen das Bestimmen der Umwandlungswärme bei der Umwandlungstemperatur mittels der mittleren spez. Wärmen der beiden Modifikationen, welche in grösseren Temperaturintervallen oberhalb bzw. unterhalb der Umwandlungstemperatur ermittelt wurden, liegen auf der Hand.

3. Eine zweite Bestimmung der Umwandlungswärme wurde vor kurzem, als unsere Messungen bereits im Gange waren, von Mondain Monval[1]) publiziert. Derselbe berechnete diese Wärmetönung als die Differenz der fiktiven Lösungswärmen der beiden Modifikationen III und IV des Ammoniumnitrats bei Temperaturen, die 4° oberhalb bzw. unterhalb der Umwandlungstemperatur lagen. Seine Bestimmungen

[1]) C. R. Paris **177**, 175 (1923).

(auf die wir in anderem Zusammenhang später zurückzukommen beabsichtigen) sind aber so wenig genau, dass denselben schon aus diesem Grunde grosse Bedeutung nicht beigelegt werden kann.

Das befolgte Verfahren.

4. Bestimmt man von den beiden reinen Modifikationen III und IV bei der Umwandlungstemperatur (welche bei 1 Atm. Druck nach unseren früheren Versuchen bei 32·3° C. liegt) die Lösungswärme (pro Mol) in einem beliebigen Medium, indem man dafür Sorge trägt, dass der Endzustand beim Auflösen der beiden Modifikationen der nämliche ist, so ist die Differenz dieser Lösungswärmen die gesuchte Umwandlungswärme bei der Versuchstemperatur.

Im Zusammenhang mit einer anderen Untersuchung, über die wir später zu berichten gedenken, haben wir auf experimentellem Wege die Kurven ermittelt, welche bei der Umwandlungstemperatur die intermediären Lösungswärmen der Modifikationen III und IV als Funktion der Konzentrationen wässeriger Ammoniumnitratlösungen darstellen. Geben die Ordinaten die intermediären Lösungswärmen (pro Mol) an, die Abszissen die Konzentrationen der verwendeten Lösungen, so ist die gesuchte Umwandlungswärme (pro Mol) gleich der Differenz zwischen den Ordinaten beliebiger Punkte, welche die nämliche Abszisse haben.

Die verwendeten Materialien.

5. Ein bereits sehr reines Handelspräparat kristallisierten wir einige Male aus destilliertem Wasser um. In 10 g dieses Salzes waren sodann Verunreinigungen nicht mehr nachweisbar[1]). Eine bei 100° gesättigte Lösung des letzten Kristallisats filtrierten wir im Heisswassertrichter und überliessen dieselbe darauf sich selbst. Aus der in dieser Weise erhaltenen Kristallmasse stellten wir uns dann mehrere Kilo der beiden reinen Modifikationen III und IV her.

Modifikation III.

(Stabilitätsgebiet 32·3° bis 84·2° C.)

6. Die Darstellung der verschiedenen Modifikationen und die Kontrolle, ob man tatsächlich die reine Modifikation, welche man darzustellen beabsichtigte, in Händen hat, erfordert, wie sich aus nachstehendem ergeben wird, besondere Fürsorgen. Werden dieselben nicht getroffen, so stellt man sich bei den kalorischen Messungen

[1]) E. Merck, Prüfung chemischer Reagentien auf Reinheit. 2. Aufl. 1912, S. 73.

groben Fehlern aus. Die Modifikation III haben wir nach zwei Methoden dargestellt (Präparat III A und III B).

7. (Präparat III A.) Ein Teil des in § 5 genannten Salzes, welches sich aus einer bei 100° gesättigten Lösung zwischen jener Temperatur und 18° gebildet hatte, setzten wir in feuchtem Zustande in einen Trockenschrank, in dem es während zwei Monaten bei 75° belassen wurde. Dann und wann zerrieben wir das Salz in einem Mörser zu einem sehr feinen Pulver, zwecks Erneuerung der Oberfläche und Öffnen vorhandener Vakuolen. Schliesslich brachten wir es in einen Exsikkator, in dem es bei etwa 40° während einiger Wochen über P_2O_5 aufgehoben wurde. Aus diesem Vorrat verwendeten wir jedesmal einen Teil zu den kalorimetrischen Messungen.

8. Um uns davon zu überzeugen, dass das so hergestellte Salz tatsächlich die reine Modifikation III war, ermittelten wir deren Dichte bei 32·3° (der Umwandlungstemperatur). Ernst Cohen und J. Kooy[1]) hatten dafür gefunden $d_{4°}^{32·3°} = 1·654$, während die Dichte der Modifikation IV: $d_{4°}^{32·3°} = 1·716$ ist.

Wir benutzten Xylol als Pyknometerflüssigkeit, welche zuvor von P_2O_5 abdestilliert war. In zwei unabhängigen Bestimmungen fanden wir (mit zwei verschiedenen Pyknometern) $d_{4°}^{32·3°} = 1·701$ bzw. 1·701, am folgenden Tag mit einer frischen Menge des Salzes 1·700. In allen Bestimmungen verwendeten wir 15 g des Salzes. Nachdem dasselbe während 24 Stunden im Pyknometer mit Xylol in Berührung geblieben war, ergab sich, dass $d_{4°}^{32·3°} = 1·705$ war.

9. Die Möglichkeit lag nun vor, dass unser Präparat III A ursprünglich zwar die reine Modifikation III gewesen war, dass aber während der pyknometrischen Bestimmung eine teilweise Umwandlung stattgefunden hatte. Zwar war es nach unsern Erfahrungen beim Kadmiumjodid[2]) nicht wahrscheinlich, dass das völlig trockne Salz im Pyknometer sich während des Wägens (bei Zimmertemperatur) teilweise oder ganz zu IV stabilisiert hatte, die Möglichkeit lag jedoch vor, dass III, nachdem sie im Pyknometer mit Xylol von Zimmertemperatur in Berührung gekommen war, und das Ganze in einem Thermostaten auf 32·3° erwärmt und evakuiert war, sich teilweise in IV umgewandelt hatte. Dass dies tatsächlich der Fall war, beweisen die Versuche, die wir mit einem neuen Präparat der Modifikation III (III B) ausgeführt haben.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **109**, 82 (1924).

[2]) Ernst Cohen und A. L. Th. Moesveld, Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 471, 482 (1920).

10. Das Präparat III B stellten wir folgenderweise dar: Eine grössere Menge umkristallisierten NH_4NO_3 brachten wir völlig in Lösung und setzten die Lösung in einer Kristallisierschale in einen Trockenschrank, der auf 60° gehalten wurde. Nach 4 mal 24 Stunden war das Salz trocken. Es wurde nunmehr verrieben und im Exsikkator über P_2O_5 bei 60° gehalten. Nach 4 mal 24 Stunden ermittelten wir seine Dichte, wobei folgender Weg eingeschlagen wurde: Nachdem wir das trockne Salz im Pyknometer eingewogen hatten, brachten wir dieses in einen Thermostaten bei 32·3°. Als das Salz diese Temperatur angenommen hatte, füllten wir das Pyknometer an mit Xylol, das zuvor gleichfalls auf 32·3° vorgewärmt worden war. Wir fanden nunmehr $d_{4°}^{32·3°} = 1·651$ bzw. 1·653. Das Präparat bestand somit tatsächlich aus der reinen Modifikation III, ist also bei Zimmertemperatur metastabil.

Unsern grossen Vorrat dieses Präparats, welches später zu den kalorischen Versuchen verwendet wurde, hoben wir in einem Exsikkator auf (über P_2O_5), der stets auf 60° gehalten wurde.

11. Um nun schliesslich noch den Nachweis zu erbringen, dass die bei den Dichtebestimmungen von III A ausgeführten Manipulationen tatsächlich zur teilweisen Stabilisierung in die Modifikation IV haben führen können, wurden zwei Mengen von III B in derselben Weise auf ihre Dichte bei 32·3° untersucht, wie es vorher mit III A geschehen war. D. h. nachdem das trockne Salz in den Pyknometern bei Zimmertemperatur eingewogen war, wurde nicht vorgewärmtes Xylol auf das Salz gegeben. Sodann stellte man die Pyknometer in den Thermostaten (32·3°). Wir fanden: $d_{4°}^{32·3°} = 1·693$ bzw. 1·698. Es hatte also tatsächlich teilweise Stabilisierung stattgefunden.

Modifikation IV.

(Stabilitätsgebiet — 16° bis 32·3° C.)

12. Auch dieses Präparat wurde auf zwei Wegen dargestellt (IV A und IV B), und zwar IV A folgenderweise: das feuchte Salz, welches aus einer bei 100° gesättigten Lösung zwischen jener Temperatur und 18° auskristallisiert war, setzten wir neben einer mit Wasser gefüllten Schale unter eine Glocke. Nachdem das Ganze während eines Monats sich selbst überlassen war, ersetzten wir das Wasser durch Schwefelsäure und evakuierten die Glocke. Täglich wurde das Salz verrieben. Nach zwei Wochen ersetzten wir die Schwefelsäure durch P_2O_5 und setzten das Trocknen noch während sechs Wochen fort. Während dieser Zeit verrieben wir das Salz jede Paar Tage im Mörser. Schliesslich ermittelten wir die Dichte des Salzes bei 32·3° unter den beim

Präparat III B (§ 10) beschriebenen Kauteln. Gefunden wurde: $d_4^{32.3°} = 1.713$ bzw. 1.714, während nach den Bestimmungen von Ernst Cohen und J. Kooy[1]) die Dichte bei jener Temperatur 1·716 beträgt. Wir bemerken hierzu, dass der zuletzt genannten Zahl eine grössere Bedeutung beizulegen ist, als der, welche mittels des Pyknometers ermittelt wurde, da dieser nur eine Genauigkeit von etwa drei Einheiten der dritten Dezimale zukommt. Wir kommen somit zu dem Schluss, dass unser Präparat IV A die reine Modifikation ist. Dieselbe wurde in einem Exsikkator über P_2O_5 bei Zimmertemperatur aufgehoben und zu den kalorimetrischen Messungen verwendet. Bei den letzten Versuchen (vgl. Tabelle 1), wobei die 68·75%ige Lösung zur Verwendung kam, arbeiteten wir mit einem neu dargestellten Präparat der Modifikation IV, dessen Dichte $d_4^{32.3°} = 1.716$ betrug.

13. Gelegentlich der zweiten Darstellung der Modifikation IV (Präparat IV B) haben wir folgende Tatsachen in Erfahrung gebracht, welche zur Warnung hier mitgeteilt werden sollen. Als Ausgangsmaterial verwendeten wir in diesem Falle ein Präparat NH_4NO_3, welches während einiger Zeit oberhalb der Umwandlungstemperatur erwärmt worden war. Um nun die ganze Masse in die Modifikation IV umzusetzen, befeuchteten wir dieselbe mit Wasser und überliessen sie bei 18° sich selbst. Nach mehreren Tagen trockneten wir das Salz in Vakuo über Schwefelsäure, sodann über P_2O_5. In zwei unabhängigen Bestimmungen fanden wir: $d_4^{32.3°} = 1.647$ bzw. 1.647.

Da wir seit unseren Untersuchungen über das Kadmiumjodid wussten[2]), dass sich dieses Salz in seiner metastabilen Modifikation in Berührung mit von P_2O_5 abdestilliertem Toluol sehr leicht stabilisiert, versuchten wir das NH_4NO_3 unter Toluol bei 18° in IV umzuwandeln. Selbst nach mehreren Tagen trat Stabilisation nicht ein. Sodann entfernten wir das Toluol durch Waschen mit Alkohol und Äther und brachten das Salz unter eine wässerige, gesättigte Ammoniumnitratlösung, mit welcher wir es während 24 Stunden in Berührung liessen. Nachdem das Salz während einiger Tage in Vakuo über Schwefelsäure, sodann über P_2O_5 gestanden hatte, wurde aufs neue seine Dichte (ursprünglich 1·647) ermittelt. Dieselbe hatte sich nicht geändert. Nach nochmaligem Verweilen während 48 Stunden unter der wässerigen Lösung war die Dichte auf 1·677 (1·677) gestiegen, nach 24stündigem Aufbewahren unter Toluol ergab sich dieselbe zu 1·680 (1·678),

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **109**, 81 (1924).

[2]) Ernst Cohen und A. L. Th. Moesveld, Zeitschr. f. physik. Chemie **94**, 471, 482 (1920).

72 Stunden später zu 1·680 (1·678). Zusammenfassend ergibt sich somit, dass weder die Berührung mit einer gesättigten, wässerigen Lösung noch die mit den verwendeten Toluol- bzw. Xylolpräparaten bei 18° zur völligen Stabilisierung der Modifikation III zu IV führte.

Die kalorimetrischen Messungen.

14. Wir benutzten das vor kurzem von Ernst Cohen, A. L. Th. Moesveld und W. D. Helderman[1]) beschriebene, elektrische, adiabatische Kalorimeter, in seiner zur Bestimmung von Lösungswärmen geeigneten Form. Was die Technik und Berechnung der Versuche betrifft, verweisen wir auf die genannte Abhandlung. Es sei hier nur in Erinnerung gebracht, dass die Genauigkeit der Versuche etwa 3 Promille beträgt. Sämtliche von uns bestimmten Werte gelten für die Umwandlungstemperatur III → IV (32.3° C).

15. Bevor wir die numerischen Resultate in Tabelle 2 zusammenfassen, sei hier einiges mitgeteilt über die Darstellung der Lösungen, in welchen die intermediären Lösungswärmen bestimmt werden, sowie über die Art und Weise, in der die Vorbereitung der Kölbchen stattfand, die die zu lösenden Präparate enthielten.

Da Ammoniumnitrat ein hygroskopischer Stoff ist, sind beim Einwägen desselben in die betreffenden Kölbchen gewisse Fürsorgen zu nehmen. Es wurde bereits oben darauf hingewiesen, dass das Salz bis zu dem Moment des Einwägens im Exsikkator aufbewahrt wurde. Am Nachmittag wurden die benötigten Mengen des Salzes annähernd so schnell wie möglich eingewogen. Sodann setzte man die Kölbchen wieder in den Exsikkator (über P_2O_5) und führte am nächsten Tage die genauen Wägungen aus, wobei die Kölbchen mittels eines Pfropfens verschlossen wurden. Schliesslich wurden die Kölbchen vor der Lampe zugeschmolzen. Enthielten dieselben die Modifikation III (metastabil bei Zimmertemperatur), so wurden sie stets über P_2O_5 bei 60° aufgehoben, nachdem die vorläufigen Wägungen ausgeführt waren. Nach dem Zuschmelzen bis zu dem Augenblick, in dem dieselben in das Kalorimeter gebracht wurden, hielt man sie auf dieser Temperatur.

16. Unsere Lösungen stellten wir uns her durch Abwägen der betreffenden Mengen Salz und Wasser auf einer Wage, die eine Tragkraft von 20 kg hatte. Die Konzentrationen kontrollierten wir stets

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **112**, 141 (1924).

durch Doppelbestimmungen der Dichten der Lösungen. Dabei verwendeten wir die Gleichung, welche wir vor kurzem[1]) für den Zusammenhang zwischen der Konzentration und dem spezifischen Volum von Ammoniumnitratlösungen bei 32·3° gegeben haben. Diejenigen Lösungen, welche bei Zimmertemperatur übersättigt waren, hoben wir in Flaschen auf, welche in einem Thermostaten auf 30° gehalten wurden. Bevor wir die Lösungen in das Kalorimeter überführten, erwärmten wir dieselben auf etwa 32° und brachten sie dann mittels des Erwärmungsrührers, welcher sich im Kalorimeter befindet, auf die Versuchstemperatur (32·3°). Sämtliche Gewichte wurden auf das Vakuum reduziert.

17. Tabelle 2 enthält die Ergebnisse der kalorischen Messungen. Zu der Tabelle sei bemerkt, dass die Zahlenwerte der neunten Kolumne erhalten wurden, indem man die der achten auf dieselbe mittlere Konzentration umrechnete, falls die betreffenden Konzentrationen nicht dieselben waren.

18. Da der absolute Wert der gemessenen Lösungswärmen sich auf dem Wert der EK des Westonelements bei 25° (1·0181 Volt) stützt, haben wir während der Arbeit die EK der beiden verwendeten Weston-Normalelemente häufig mit derjenigen eines Clarks verglichen, welcher sich in demselben Thermostaten (25·0° C) befand. So wurde gefunden:

Datum	$\left(\frac{\text{EK Clark}}{\text{EK Weston}}\right)_{25\cdot0°}$
2. April 1924	1·3947
11. „ „	1·3947
17. „ „	1·3946
25. „ „	1·3947
5. Mai „	1·3947
16. „ „	1·3948
26. „ „	1·3947
2. Juni „	1·3948
13. „ „	1·3948

19. Im Anschluss an die Untersuchungen von Ernst Cohen und A. L. Th. Moesveld[2]) über die intermediären Lösungswärmen des Metadinitrobenzols in Äthylacetat versuchten wir zunächst, den Zu-

[1]) Ernst Cohen, W. D. Helderman und A. L. Th. Moesveld, Zeitschr. f. physik. Chemie **112**, 135 (1924).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919).

Tabelle 2. Intermediäre Lösungswärmen des Ammoniumnitrats, Modifikationen III und IV in Ammoniumnitratlösungen verschiedener Konzentration. Temperatur 32.3° C. (Umwandlungstemperatur.)

Name der Modifikation	Gewicht der Lösung in g	Gewicht des Salzes in g	Strahlungskorrektion in Grad	Anfangskonzentration in g pro 100 g-Lösung	Endkonzentration in g pro 100 g-Lösung	Mittlere Konzentration in g pro 100 g-Lösung	Intermediäre Lösungswärme in Grammkal. pro Mol	Intermediäre Lösungswärme in Grammkal. pro Mol korrigiert	Mittlere intermed. Lösungswärme in Grammkal. pro Mol gefunden	Intermediäre Lösungswärme in Grammkal. pro Mol berechnet	Intermediäre Lösungswärme in Grammkal. p. Mol berechn.—gefund.
IV	1125·0	33·4363	− 0·001	12·52	15·04	13·78	− 4901	− 4899			
IV	1120·5	33·3132	+ 0·000[5]	12·55	15·08	13·81	− 4909	− 4906	**− 4903**	− 4902	+ 1
IV	1157·3	33·4923	± 0·000	12·52	14·98	13·75	− 4904	− 4904			
III	1138·7	33·2520	− 0·000[5]	12·52	14·98	13·75	− 4512	− 4512			
III	1138·7	33·2558	− 0·001	12·52	14·98	13·75	− 4505	− 4505	**− 4509**	− 4502	+ 7
IV	1212·0	32·8705	± 0·000	26·53	28·47	27·50	− 4123	− 4123			
IV	1216·5	32·9919	+ 0·001	26·53	28·47	27·50	− 4116	− 4116	**− 4120**	− 4125	− 5
III	1171·1	33·0090	+ 0·001	26·47	28·49	27·48	− 3715	− 3716			
III	1128·4	32·8477	− 0·001	26·46	28·54	27·50	− 3718	− 3718	**− 3717**	− 3725	− 8
IV	1240·9	43·8249	± 0·000	40·30	42·34	41·32	− 3581	− 3579			
IV	1246·1	43·7685	− 0·003	40·35	42·39	41·37	− 3587	− 3583	**− 3584**	− 3577	+ 7
IV	1288·1	43·0269	+ 0·003	40·29	42·22	41·25	− 3589	− 3589			
III	1313·0	43·6582	− 0·001	40·29	42·22	41·25	− 3190	− 3190			
III	1287·1	43·2247	+ 0·000[5]	40·28	42·22	41·25	− 3183	− 3183	**− 3187**	− 3177	+ 10
IV	1315·7	41·3644	− 0·001	54·07	55·47	54·77	− 3200	− 3200			
IV	1322·1	41·5644	− 0·000[5]	54·07	55·47	54·77	− 3199	− 3199	**− 3200**	− 3197	+ 3
III	1301·4	40·9142	− 0·001	54·07	55·47	54·77	− 2799	− 2799			
III	1321·0	41·5153	+ 0·002[5]	54·07	55·47	54·77	− 2792	− 2792	**− 2796**	− 2797	− 1
IV	1401·4	31·7401	+ 0·002	68·40	69·10	68·75	− 2935	− 2935			
IV	1398·6	31·6687	+ 0·001[6]	68·40	69·10	68·75	− 2944	− 2944	**− 2940**	− 2945	− 5
III	1420·0	32·1607	+ 0·002	68·40	69·10	68·75	− 2540	− 2540			
III	1407·1	31·8874	± 0·000	68·40	69·10	68·75	− 2538	− 2538	**− 2539**	− 2545	− 6

sammenhang zwischen den Lösungswärmen (Q_i) und der mittleren Konzentration der Ammoniumnitratlösungen mittels einer quadratischen Gleichung

$$Q_i = A + B\,(1 - c)^2$$

darzustellen. Hierin sind A und B Konstanten, während c die Konzentration, ausgedrückt in g Salz pro 100 g-Lösung, darstellt. Da aber diese Gleichung die Beobachtungen in dem sehr grossen, von uns studierten Konzentrationsintervall nicht genügend genau darstellt[1]), haben wir mittels der Methode der kleinsten Quadrate eine kubische Gleichung berechnet.

Für die Modifikation IV nimmt dieselbe folgende Form an:

$$(Q_i)_{IV} = -5910 + 83{\cdot}057\,c - 0{\cdot}73476\,c^2 + 0{\cdot}00224\,c^3 \qquad (1)$$

Für die Modifikation III:

$$(Q_i)_{III} = -5510 + 83{\cdot}057\,c_1 - 0{\cdot}73476\,c_1^2 + 0{\cdot}00224\,c_1^3 \qquad (2)$$

Aus der 11. und 12. Kolumne der Tabelle ergibt sich, dass diese Gleichungen die Beobachtungen sehr gut darstellen.

20. Setzt man in (2) $c_1 = c$, so ergibt sich für die gesuchte Umwandlungswärme III→IV (bei 32·3° C.)

$$W = (Q_i)_{III} - (Q_i)_{IV} = -5510 + 5910 = +400\,\frac{\text{Grammkal.}}{\text{Mol}}$$

$$= +\mathbf{4{\cdot}99}\,\frac{\text{Grammkal.}}{\text{g}}\,.$$

Bridgman (vgl. Einleitung) fand $4{\cdot}66\,\frac{\text{Grammkal.}}{\text{g}}$.

Wie auf Grund unserer Bestimmungen von $(V_{III} - V_{IV})$ bei 32·3° zu erwarten war, findet man in der von Bridgman ermittelten kalorischen Zahl denselben Fehler, wie in seiner ΔV-Bestimmung. Dass seine $\frac{dT}{dp}$-Bestimmungen keinen grösseren Fehler enthalten, ist, im Zusammenhang mit der bei jenen Versuchen befolgten Methode, wie bereits oben (siehe Einleitung) betont wurde, zu erwarten, da hierbei die Gegenwart metastabiler Gemische eine Rolle nicht spielt.

20. Zum Schluss mögen hier noch einige Bemerkungen Platz finden über andere Untersuchungen, welche sich mit der Umwandlung des Ammoniumnitrats III in IV befassen.

[1]) Man findet nach dieser Gleichung:

$$(Q_i)_{IV} = -5822 + 73{\cdot}697\,c - 0{\cdot}4649\,c^2$$

und

$$(Q_i)_{III} = -5422 + 73{\cdot}697\,c_1 - 0{\cdot}4649\,c_1^2$$

Abweichungen zwischen den berechneten und gefundenen Werten, die 0·8% erreichen.

Dass Bellati und Romanese für die Umwandlungswärme einen Wert fanden, der sich mit dem unsern deckt, ist, wie unsere obigen Ausführungen zeigen, einer zufälligen Kompensation von Fehlern zuzuschreiben. Wir erinnern in diesem Zusammenhang an das früher von Ernst Cohen und A. L. Th. Moesveld Mitgeteilte[1]), als es sich um die experimentelle Prüfung des Braunschen Gesetzes handelte. Dabei ergab sich, dass die von Sill[2]) erhaltenen Resultate sich innerhalb weniger Prozente an die theoretische Gleichung anschlossen, obwohl die von ihm ausgeführten Messungen Fehler bis zu etwa 20 Prozent enthielten. Die Bestimmungen von Tammann[3]) sowie die von Lussana[4]) können hier ausser Betracht bleiben, da bei jenen die Messung des Druckes nicht genügend genau war.

Zusammenfassung.

Auf adiabatisch-elektrischem Wege wurden die intermediären Lösungswärmen der Modifikationen III und IV des Ammoniumnitrats bei deren Umwandlungstemperatur (32·3° C) ermittelt und hieraus die Wärmetönung dieser Umwandlung abgeleitet. Dieselbe ergab sich zu 4·99 $\frac{\text{Grammkal.}}{\text{g}}$, während Bridgman dafür 4·66 $\frac{\text{Grammkal.}}{\text{g}}$ gefunden hatte. Der von diesem Forscher ermittelte Wert ist fehlerhaft infolge der Tatsache, dass derselbe mit (metastabilen) Gemischen der genannten Modifikationen statt mit den reinen Modifikationen gearbeitet hat.

Herrn chem. docts H. G. S. Snijder, der uns bei den kalorischen Messungen aufs freundlichste unterstützte, bringen wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 385 (1919), spez. §§ 141 ff.
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2632 (1916).
[3]) Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903, S. 299 ff.
[4]) Il Nuovo Cimento (4) **1**, 97 (1895).

Utrecht, van't Hoff-Laboratorium.
Juni 1924.

Ein Präzisionsverfahren zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in beliebigen Lösungsmitteln. II.

Von

Ernst Cohen und H. R. Bruins.

(Eingegangen am 14. 8. 24.)

Während die Reproduzierbarkeit von Diffusionsmessungen infolge sehr verschiedener Ursachen geringer werden kann, hängt die Genauigkeit, mit der sich der absolute Wert von Diffusionskoeffizienten aus den betreffenden Messungen berechnen lässt, gewöhnlich ausschliesslich von einer einzigen Apparatenkonstante ab, nämlich von der Höhe der Diffusionsschichten, wenn wir von einseitig gerichteten Fehlern absehen. Es ist deshalb wichtig, die Bestimmungen der Höhe der Diffusionsschichten mit möglichst grosser Genauigkeit auszuführen.

In dem von uns vor einiger Zeit[1]) beschriebenen Diffusiometer wurden diese Höhen ermittelt, indem wir auf spherometrischem Wege die Höhe der Glasplatten bestimmten, welche das Diffusiometer bilden. Dabei stellte sich heraus (vgl. Tabelle 1, welche unserer ersten Ab-

Tabelle 1.

Platte	Ohne Schmiermittel Bohrung			Mit Schmiermittel Bohrung		
	A	*B*	*C*	*A*	*B*	*C*
4	0·9727	0·9726	0·9734	0·9730	0·9726	0·9733
3	0·9743	0·9741	0·9738	0·9742	0·9742	0·9737
2	0·9740	0·9741	0·9741	0·9738	0·9742	0·9746
1	0·9739	0·9739	0·9740	0·9744	0·9744	0·9745
Mittel		**0·9737**			**0·9739**	

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **103**, 349 (1923).

handlung entnommen ist), dass die Gegenwart einer geringen Menge eines Schmiermittels das Resultat der Höhenmessungen nur um ein sehr Geringes beeinflusst.

Zu dieser Tabelle müssen wir berichtigend bemerken, dass das Schmiermittel, welches zu den betreffenden Versuchen verwendet wurde, nicht Vaselin war, wie in § 43 unserer genannten Abhandlung gesagt wurde, sondern Vaselin, welches wir mit einer grösseren Menge Paraffinöl vermischt hatten.

Bei neueren Untersuchungen haben wir nun aber festgestellt, dass, falls man viskösere Flüssigkeiten als Schmiermittel verwendet, die gemessene Höhe in nachweisbarem Masse vergrössert wird.

Wir geben in Tabelle 2 die Ergebnisse unserer Messungen an dem nämlichen Diffusiometer, das seinerzeit bei den Versuchen an *KCl*-Lösungen zur Verwendung kam.

Tabelle 2.

Platte	Ohne Schmiermittel Bohrung			Mit Paraffinöl			Mit Vaselin 1. Messung			Mit Vaselin 2. Messung		
	A	*B*	*C*	*A*	*B*	*C*	*A*	*B*	*C*	*A*	*B*	*C*
4	0·9724	0·9722	0·9729	0·9728	0·9726	0·9731	0·9741	0·9739	0·9744	0·9744	0·9741	0·9750
3	0·9738	0·9740	0·9736	0·9741	0·9740	0·9736	0·9755	0·9754	0·9748	0·9756	0·9757	0·9751
2	0·9734	—	0·9739	0·9736	—	0·9742	0·9747	—	0·9753	0·9746	—	0·9755
1	0·9744	0·9743	0·9743	0·9745	0·9742	0·9743	0·9751	0·9749	0·9748	0·9748	0·9750	0·9748
Mittel	**0·9736**			**0·9737**			**0·9748**			**0·9750**		

$$\frac{h^2}{4} = 0{\cdot}2370 \qquad \frac{h^2}{4} = 0{\cdot}2376$$

Die Höhe der Bohrung $2B$ liess sich bei diesen Versuchen nicht ermitteln, da die betreffende Platte bereits montiert war.

Die betreffenden Messungen führten wir in ganz derselben Weise aus, wie in §§ 42 und 43 beschrieben worden ist.

Als Schmiermittel verwendeten wir:

1. Ein reines, dünnflüssiges Paraffinöl;

2. Reines Vaselin (Chesebrough), welches seinerzeit (vgl. § 60) auch zu den definitiven Messungen an *KCl*-Lösungen benutzt wurde.

Da nun in unseren früheren Versuchen bei der Höhenbestimmung der Schichten ein anderes Schmiermittel zur Verwendung kam, als in den definitiven Messungen, und sich nunmehr herausgestellt hat, dass das im letztgenannten Falle benutzte Schmiermittel die betreffende

Höhe von 0·9737 auf 0·9749 erhöht, ist für die definitiven Messungen der Wert $\frac{h^2}{4}$ von 0·2371 (§ 60) auf 0·2376 zu erhöhen. Infolgedessen wird $D_{20\cdot00°}$ statt **1·445** $\frac{\text{qcm}}{24 \text{ Stunden}}$ zu **1·448** $\frac{\text{qcm}}{24 \text{ Stunden}}$.

Obwohl somit die Differenz nachweisbar ist, fällt sie kaum ausserhalb der Versuchsfehler. Wir betonen indes nachdrücklich, dass bei den Messungen in organischen Lösungsmitteln, welche nicht so genau sind, als die in wässerigen, die hier erwähnte, äusserst geringe Differenz eine Rolle nicht spielt.

Utrecht, van't Hoff-Laboratorium.
Juli 1924.

Bücherschau.

Kristallbau und Röntgenstrahlen mit besonderer Berücksichtigung der experimentellen Ergebnisse der Kristallstrukturforschung. Von Maximilian Camillo Neuburger. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Ferd. Enke, Stuttgart 1924.

Es wird ein kurzer Überblick über die Grundlagen und Methoden der Strukturuntersuchung durch Röntgenstrahlen gegeben, anschliessend werden einige den Chemiker besonders interessierende Gebiete kurz gestreift (Gitterenergie, chemische Analyse durch Röntgenspektroskopie). Den Schluss bildet eine bis in die allerletzte Zeit fortgeführte Zusammenstellung der erforschten Strukturen. Bei der Kürze des Buches kann es im Gegensatz zu den Werken von Bragg und Ewald als Anleitung zum selbständigen Arbeiten nicht dienen, zur ersten Orientierung jedoch bietet es insbesondere dem Chemiker wohl alles Wesentliche. *Simon.*

Druckfehler-Berichtigung.

In der Abhandlung von A. Eucken und E. Karwat

„Die Bestimmung des Wärmeinhaltes einiger kondensierter Gase"

Zeitschr. f. physik. Chemie **112**, Heft 5/6 ist folgendes zu berichtigen:

S. 481 letzte Zeile statt: Zeitschr. f. Physik **28** (1924)
muss es heissen: Zeitschr. f. Physik **29** (1924)

S. 482 Fussnote 2 statt: Zeitschr. f. Physik **20** (1924)
muss es heissen: Zeitschr. f. Physik **29** (1924).